Franz Erban

Die Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern

Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern.

Von

Dr. Franz Erban,
Ingenieur-Chemiker.

Mit 68 in den Text gedruckten Figuren.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1906.

Vorwort.

Während die Chemie der Azofarbstoffe, die seit ihrer Entdeckung in der Farbenindustrie eine von Jahr zu Jahr wachsende Bedeutung erlangte, ebenfalls in der Literatur eine entsprechend vielseitige und gründliche Behandlung sowohl vom wissenschaftlichen wie vom technischen Standpunkte gefunden hat, nahm auch die zuerst von Gräßler in Cannstadt und R. Holliday in Huddersfield versuchte Darstellung der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser im Gebiete der Stückfärberei und Druckerei in den letzten 15 Jahren einen kaum geahnten Aufschwung und fand in den neueren Werken über Färberei und Druckerei ihre eingehende Würdigung.

Dagegen fehlt es an einer entsprechenden Bearbeitung der Methoden, die sich für die Anwendung dieser Körper in der Stranggarnfärberei eignen, und der in der Praxis damit gemachten Erfahrungen. Obwohl die Azofarben schon seit mehr als 10 Jahren in großen Quantitäten auf Stranggarn angewendet werden, beschränkte sich die Literatur darüber doch fast nur auf Zirkulare, Musterkarten und Broschüren, welche die verschiedenen Farbenfabriken im Interesse ihrer Fabrikate herausgaben. Hierbei war natürlich in erster Linie der geschäftliche Standpunkt maßgebend, und es wurde daher meist weniger auf die Sicherheit des Arbeitens als auf eine möglichst billige Kalkulation gesehen.

Da einerseits die jetzt kartellierten Fabriken es sorgfältig vermieden — trotz des früheren scharfen Konkurrenzkampfes — über die von anderer Seite herausgegebenen Methoden und Fabrikate eine offene Kritik zu üben, und andererseits die Färbereien kein Interesse daran hatten, ihre auf Grund langwieriger und kostspieliger Versuche gemachten Erfahrungen weiteren Kreisen bekannt zu geben, so ist es begreiflich, daß die Färberei mit Azofarben in der Fachliteratur entweder gar nicht oder nur im Anschlusse an die Färberei und Druckerei kurz erwähnt worden

ist und sich meist nur auf die Wiedergabe der Rezepte und Vorschriften aus den Publikationen der Farbenfabriken beschränkt.

Wenn ich daher in den folgenden Zeilen den Versuch unternehme, eine dem heutigen Stande dieses Industriezweiges entsprechende Darstellung zu bieten, so hoffe ich, daß die Beobachtungen und Erfahrungen, welche ich während einer mehr als 10jährigen Reisetätigkeit bei der Einführung der Azofarben auf Garn in weit über hundert Fabriken der verschiedensten Industriebezirke und Branchen, sowie als Betriebsleiter einer großen Färberei zu sammeln in der Lage war, dazu dienen werden, die Konsumenten dieser Produkte in den Stand zu setzen, sich über den Wert der am Markt befindlichen Körper dieser Kategorie und der hierfür empfohlenen Methoden ein eigenes Urteil zu bilden.

Zwecklose und kostspielige Versuche werden hierdurch oft erspart bleiben, und auch die Ermittlung und Beseitigung der Ursachen vorgekommener Störungen und Fehler wird in vielen Fällen erleichtert werden, was um so wichtiger ist, als in den veröffentlichten Rezepten viele unrichtige Angaben enthalten sind. Auch die auf Grund praktisch erprobter Verhältnisse zusammengestellten Tabellen, welche die Grundier- und Entwicklungsbäder sowohl für verschieden große Partien wie für helle und satte, gute und billige Farben geben, dürften den meist ohnedies mit Arbeiten überhäuften Färbemeistern sehr erwünscht sein, da sie ihnen das lästige und zeitraubende Umrechnen ersparen.

Die im Anschluß an die einzelnen Produkte vorgenommene kritische Würdigung der von den Farbenfabriken gegebenen Vorschriften und Rezepte und die Besprechung der damit in der Praxis erzielten Resultate dürften ebenfalls für jeden Färbereitechniker sehr wertvoll sein.

Zur Beantwortung und Lösung der Fragen und Probleme, die sich beim Färben von Azo-Entwicklern ergeben, ist eine Anzahl mathematischer Formeln notwendig, welche auch bei der Ausarbeitung und Beurteilung von Rezepten und Vorschriften gute Dienste leisten. Da jedoch die genaue Ableitung dieser Formeln aus dem Gebiete der Färberei hinaus in das der physikalischen Chemie und angewandten Mathematik führt, habe ich es vorgezogen, den Bedürfnissen der Praktiker entsprechend, im ersten Teile des Buches zunächst nur die Anwendung durch ausführliche Beispiele zu erläutern und von einer Ableitung soweit als tunlich abzusehen. Im zweiten Teile sind dagegen die Formeln allgemein und in systematischer Reihenfolge besprochen.

Der zweite Teil behandelt in eingehender Weise ganz allgemein die gleichfalls von mir ausgearbeiteten „Untersuchungen und Betrachtungen über die Gesetze der Konzentrationsänderungen von Beiz-, Färbe- und Entwicklungsbädern in Berührung mit Textilstoffen“, um hierdurch auch jenen Herren Fachkollegen und Interessenten, die sich mit der Genesis dieser Formeln und Gleichungen vertraut machen wollen, die Mühe einer eigenen Berechnung zu ersparen. Zur leichteren Benutzung der Formeln sind ihnen als Anhang Tabellen beigefügt, welche die Potenzen und Logarithmen der am häufigsten vorkommenden Volumenfunktionen enthalten.

Da die Herstellung lebhafter und echter roter Schwefelfarbstoffe bisher immer noch nicht gelungen ist, dürften die Azo-Entwickler wohl noch jahrelang ihre Wichtigkeit in der Färberei behaupten und die in dem vorliegenden Buche behandelten Fragen für die industrielle Praxis von hervorragender Bedeutung sein.

Wien, im März 1906.

Dr. F. Erban.

Inhaltsverzeichnis des ersten Teiles.

Seite

Inhaltsverzeichnis des zweiten Teiles.

Erster Teil.

Die Anwendung

der

Azo-Entwickler in der Garnfärberei

mit besonderer Berücksichtigung

des Nitranilinrot und der haltbaren Diazokörper.

I. Einleitung.

1. Rückblick auf die Entwicklung der Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern.

Nachdem vor ca. 20 Jahren in einigen Fabriken, Stückfärbereien und Druckereien im südlichen Baden, Elsaß und der Schweiz die ersten Versuche über die Erzeugung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser für Stückware mit günstigem Erfolge gemacht waren, lag der Gedanke nicht fern, diese Körper auch für die Strang-Garn-Färberei zu verwenden.

Obwohl seitens der betreffenden Fabriken die gefundenen Rezepte und Methoden streng geheim gehalten wurden, kam durch austretende Koloristen und Meister doch ein Teil derselben zur Kenntnis weiterer Kreise, und auch ich hatte Gelegenheit, ein solches Verfahren, das einer Fabrik zum Kaufe angeboten wurde, kennen zu lernen.

Nach dieser Vorschrift sollte die Ware, sei es Garn oder Stück, zuerst einen „Mordant" bekommen, dessen Zusammensetzung angeblich ein besonderes Geheimnis war (vermutlich eine Mischung von Türkischrotöl mit Tonerde-Natron), da nur auf diesem Wege eine waschechte Farbe zu erzielen sei, und zwar entweder auf der Passiermaschine, ähnlich wie in der Türkischrotfärberei, oder in Posten von 150—200 Pfd. auf der Wanne durch 6maliges Umziehen, worauf das abgewundene Garn bei 52—53° R. getrocknet wurde.

Hierauf folgte die aus einer Lösung von Beta-Naphthol in Natronlauge bestehende Beize; das Garn wurde darin einmal umgezogen, 3mal abgewunden und dann sofort, also ohne zu trocknen, auf das Entwicklungsbad gebracht.

Letzteres wurde bereitet durch Lösen von Beta-Naphthylamin mit Salzsäure und heißem Wasser, nach dem Erkalten durch Zusatz von Nitritlösung diazotiert, dann mit etwas Schlämmkreide abgestumpft und nun zum Entwickeln des gebeizten Garnes benutzt. Wenn dabei die erzielte Farbe zu hell wurde (was wohl stets der Fall war), sollte man, ohne zu spülen, nochmals ins Beizenbad zurückgehen, abwinden und abermals entwickeln.

Zur rascheren Ausführung dieser öfter zu wiederholenden Manipulationen diente eine besondere Vorrichtung, bestehend aus einem Rahmengestell mit 1—2 Reihen von drehbaren Porzellanspulen, die das Garn aufnahmen und, mittelst Riemenantrieb in Rotation versetzt, das Umziehen bewirkten, während der ganze Rahmen durch eine Hebevorrichtung von einer Wanne zur anderen versetzt werden konnte.

Daß man bei dieser Arbeitsweise, die mehr in die Kategorie des Anstreichens als in die Färberei gehört, sehr unegale, abstaubende und rußende Färbungen erhielt und die Bäder sehr rasch durch Lackbildung breiförmig und unbrauchbar werden mußten, liegt auf der Hand, und es ist erklärlich, daß die Anwendung der Azofarben auf Garn damals wenig Erfolg hatte.

2. Vorschriften der Höchster Farbwerke.

Unter den Farbenfabriken waren es wohl zuerst die Höchster Farbwerke, welche der Erzeugung der Azofarbstoffe auf der Faser ihre Aufmerksamkeit widmeten, und es war vor allem der dort als Kolorist wirkende Herr M. v. Gallois, welcher eine rationelle Grundlage für die Anwendung der neuen Farben für Stückfärberei und Druck schuf und die Methoden weiter ausbildete.

Während das erste im Jahre 1889 herausgegebene Zirkular nur Rezepte zur Herstellung der Naphthollösungen, sowie zur Diazotierung der wichtigsten Basen brachte, finden sich in einem folgenden Zirkular im Jahre 1890 schon einige Angaben über die Arbeitsweise beim Färben von Stück und auch von Garn, von denen uns hier speziell die letzteren interessieren.

Das geschleuderte oder gut abgewundene Garn soll auf der Passiermaschine 1—2 mal in der Naphtholbeize geklotzt und dann ausgeschleudert oder egal gewunden werden.

Die Naphtholbeize hat folgende Zusammensetzung:

1444 g = 10 Molek. Naphthol in 2500 ccm Natronlauge 4fach normal und 5 l Wasser werden heiß gelöst und nach dem Erkalten auf 10 l eingestellt.

Außerdem bereitet man sich 4000 g Solvaysoda, sowie Meßgefäße für 50 ccm Lösung und für 20 g Sodapulver.

Zum Passieren des Garnes soll, wenn keine Passiermaschine zur Verfügung ist, ein Holz- oder Tongefäß von 15 l Inhalt benutzt werden (Passiermaschinen haben allerdings wesentlich größere Tröge); die Standflotte besteht aus 1 l Naphthollösung, verdünnt mit 8,5 l Wasser unter Zusatz von 400 g Soda. Da das Garn feucht passiert wird, enthält es pro 2 Pfd. noch $^1/_2$ l Wasser, so daß das Volumen der Beize ca. 10 l beträgt = 14,4 g Naphthol pro Liter

Das Garn soll wiederholt passiert und sorgfältig egal gewunden werden: die ablaufende Beize geht in die Terrine zurück, und dann wird durch Zusatz von 50 ccm der starken Naphthollösung und 20 g Soda, die sich natürlich sofort lösen soll (?), nachgebessert, so daß 2 Pfd. Garn ca. 550 ccm Beize enthalten sollen, was nur bei einem sehr scharfen Auswinden möglich ist.

Weiter heißt es: Ist der Manipulationsverlust sehr groß, was bei guter Arbeit nicht stattfinden soll, so kann man nach Gutdünken den Zusatz etwas erhöhen; derselbe muß aber stets ein gleichmäßiger sein, wenn die Nuance eine gleichmäßige werden solle. Das Bad ist bedeckt aufzubewahren. Die Garne sollen nicht getrocknet, sondern möglichst rasch ins Entwicklungsbad gebracht werden. Für die Diazotierung und Aufbewahrung der Entwicklungsbäder werden

Gefäße aus Ton, säurebeständiger Emaille oder verbleitem Eisenblech empfohlen, die man von außen durch kaltes Wasser kühlen kann.

Als ein Beispiel für die Bereitung des Entwicklungsbades wird angegeben, 1430 g Alpha-Naphthylamin zu diazotieren und auf 50 l zu verdünnen, so daß in diesem Volumen 10 Molek. enthalten sind (wenigstens theoretisch, wenn man auf die Verluste durch Zersetzung keine Rücksicht nimmt). Die Standflotte soll bereitet werden aus 25 l kaltem Wasser, 5 kg essigsaurem Natron (= 3,5 l Volumzunahme) und 14 l Diazolösung, so daß sie 2,8 Molek. in 42,5 l enthält. Man soll 2 pfundweise entwickeln, einige Minuten umziehen, über der Terrine abwinden und sofort spülen. Das Bad soll jedesmal mit 200 ccm der starken Diazolösung ergänzt werden.

Es bedarf gar keiner großen Berechnung, um einzusehen, daß bei Einhaltung der vorgeschriebenen Mengenverhältnisse ein gleichmäßiges Arbeiten unmöglich ist. 2 Pfd. gebeiztes Garn sollen enthalten minimal 550 ccm Naphthollösung (nach Gutdünken auch mehr), was einer Menge von 0,055 Molek. = 7,92 g Naphthol entspricht, und bei der Kupplung, gleichgültig ob diese auf der Faser oder im Bade stattfindet, die äquivalente Menge von 0,055 Molek. = 7,86 g Naphthylamin verbraucht. Die Anfangsstärke der Standflotte beträgt zwar 0,066 Molek. pro Liter, welche Menge man offenbar für nötig hielt, um gute Resultate zu erzielen; da aber die jedesmalige Nachbesserung in den 200 ccm nur $^1/_{25}$ = 0,04 Molek. Diazokörper ersetzt, während das Garn jedesmal 750 ccm Lösung mitnimmt, so entzieht das erste Kilogramm Garn der Entwicklungsbrühe im ganzen ca. 15 g = 0,11 Molek. Diazokörper, wogegen man nur 0,04 Molek. wieder ergänzt.

Die Stärke der Flotte mußte daher ziemlich rasch sinken; dazu kommt nun weiter der Umstand, daß bei Diazokörpern die Zersetzung der Entwicklungsbäder um so schneller fortschreitet, je verdünnter die Lösung wird, was sich durch die Zunahme der hydrolytischen Dissoziation leicht erklären läßt.

Jedenfalls wurden nach dem Verfahren nur kleine Versuchspartien gefärbt, und dasselbe dürfte ebensowenig eine größere Anwendung gefunden haben, wie die weiteren Vorschläge zum Färben größerer Posten, welche man in einer Imprägnier-Zentrifuge beizen und dann gleich ausschleudern könne; zum Entwickeln wird empfohlen, Partien von 50—100 Pfd. auf einer Wanne oder Strangfärbemaschine auf einmal zu behandeln, wobei das Bad ziemlich verdünnt sein könne, da es dann um so kühler bleibe.

Nähere Angaben über die hierbei einzuhaltende Konzentration fehlen zwar, aber es ist aus dem Ganzen ersichtlich, daß man die Bildung der Azofarbstoffe in und auf der Faser nicht als eine Fällungsreaktion ansah, die in ihrem Verlaufe chemischen Gesetzen folgt, sondern sich noch allzusehr nach dem Vorbilde der alten Katechufärberei richtete, ohne zu beachten, daß dort die gerbstoffähnlichen Naturfarbstoffe eine gewisse Anziehung zur Faser haben, welche dem Naphtholnatrium gänzlich abgeht, so daß letzteres in das Entwicklungsbad hinausdiffundieren und erst dort in Farblack übergehen wird, wenn es nicht sofort beim Netzen durch einen Überschuß an Diazokörper unlöslich fixiert wird, ehe es Zeit findet, in Lösung zu gehen.

Schließlich wird noch empfohlen, beim Färben von Amido-Azokörpern mit Rücksicht auf das zur Behebung des auftretenden Bronzierens nötige Seifen die Grundierung um 20 % stärker zu nehmen (daß man auch eine entsprechende

Verstärkung des Entwicklungsbades vornehmen müsse, wird nicht gesagt), und daß man auch sonst lieber um 10% mehr von den Basen anwenden möge.

Für die Kalkulation solle man 20% Naphthol und 30% von der Base als Verlust ansetzen.

Jedenfalls wurden auf Grund des besprochenen Verfahrens in der Praxis keine befriedigenden Resultate erzielt, und so erschien noch im selben Jahre ein weiteres Zirkular (161), welches außer den Vorschriften auch Muster auf Garn und Stoff enthielt und den Färbern durch Anwendung der Bezeichnungen Rotpulver für die Naphthole, Rotansatz für die Grundierungen, Rotentwickler für die zur Herstellung der Diazokörper gebrauchten Basen den neuen Artikel populär zu machen suchte. Auch hier finden wir noch die Bemerkung, daß nur bei Stückware nach dem Naphtholieren getrocknet werden müsse, während dies bei Garn und loser Baumwolle unnötig sei. Über die Entwicklung wird im allgemeinen erwähnt, daß diese in ziemlicher Verdünnung vor sich gehe, und daß das Bad stets durch allmählichen Zusatz der Entwicklungsflüssigkeit nachzubessern sei.

Speziell werden zweierlei Grundierungen empfohlen, eine, die nur Naphtholnatrium und anstatt der extra zuzugebenden Soda einen weiteren Laugenzusatz enthält, während die andere neben dem Naphtholnatrium noch Türkischrotöl und Tonerde-Natron (anscheinend den oben erwähnten geheimnisvollen Mordant, wie er im Elsaß angewendet wurde) enthielt.

Die mit dieser Grundierung hergestellten Farben sollen sich durch eine größere Schönheit und Echtheit auszeichnen und einzelne Basen, z. B. Para-Nitranilin, überhaupt erst durch dieselbe brauchbar werden.

Was die Ausführung der Manipulationen betrifft, so wird hier nun schon empfohlen, die trockene Ware, Garn oder loses Material kiloweise zu klotzen, dann egal abzuwinden oder auszuschleudern. Für Garn wird nicht nur zum Grundieren, sondern auch zum Entwickeln die Anwendung von Passiermaschinen geraten (jedenfalls ohne erprobt zu sein!).

Zur Erzielung einer besseren Egalität soll das Klotzen wiederholt werden; man kann daraus schließen, daß die Egalität viel zu wünschen übrig ließ und man glaubte den Fehler in der Grundierung suchen zu müssen. Während die gewöhnliche Naphtholbeize dann sofort entwickelt werden soll, wird bei Verwendung der öl- und tonerdenatronhaltigen Grundierung ein folgendes Trocknen auf einer rotierenden Trockenmaschine vorgeschrieben.

Für das Beizen von genetzter Ware sollen entsprechend stärkere Grundierungen benutzt werden; der Wassergehalt sei durch Wägen zu ermitteln.

Das Zirkular enthält, wie schon bemerkt, Färbungen von folgenden Körpern:

Paranitro-Ortho-Toluidin auf Beta-Naphthol als Orange;

Paranitranilin auf Naphthol-, Öl- und Tonerde-Grundierung, gelbstichiges Rot;

Beta-Naphthylamin auf Beta-Naphthol, blaustichiges Rot;

Amidoazobenzol auf Beta-Naphthol, helles Bordeauxrot;

Alpha-Naphthylamin auf Beta-Naphthol als Bordeaux.

Bezüglich der Manipulation beim Entwickeln wird bemerkt, daß man das Garn in kleinen Partien 1—3 Minuten lang, bei Öl-Tonerdegrund 5—8 Minuten in der Flotte passieren und dann abwinden solle. Durch die vorgeschriebene lange Passagendauer ist die Verwendung einer Passiermaschine wohl praktisch ausgeschlossen, da die Produktion eine zu geringe wäre. Bei der Passage sei dafür Sorge zu tragen, daß die Stärke des Bades durch regelmäßige Zubesserung stets auf der gleichen Höhe erhalten werde; da aber nähere Angaben fehlen, dürfte diese Bemerkung wohl meist auf Ergänzung des Volumens mittelst einer gleichstarken Lösung bezogen worden sein. Loses Material soll in Netzen passiert und dann geschleudert werden.

Zum Entwickeln werden emaillierte Gefäße empfohlen, Metallgefäße aber als unbrauchbar bezeichnet (Passiermaschinen!).

Was die Konzentrationsverhältnisse anbelangt, so enthalten die Grundierungen mit Ausnahme jener für Amidoazobenzol, welche auf $^{2}/_{5}$ verdünnt ist, wieder je 0,1 Molek. Naphthol pro Liter, so daß man die von 2 Pfd. Garn aufgenommene Menge wieder mit 0,055—0,06 Molek. annehmen kann.

Die Entwicklungsbäder enthalten wieder pro Liter je 0,1 Molek. Diazokörper, nur bei Amidoazobenzol sind sie auf $^{2}/_{5}$ coupiert. Während durch die Kupplung 0,06 Molek. Diazokörper gebunden werden, nimmt das Garn, wenn wir wieder ein Abwinden auf $^{3}/_{4}$ l voraussetzen, weitere 0,07 Molek. davon mit, so daß wir pro Kilo einen Gesamtverbrauch von 0,13 Molek. haben, welcher durch Zugabe von 200—250 ccm der Entwicklungsbrühe nicht gedeckt werden kann, da hierzu 1,3 l nötig wären, wodurch allerdings das Volumen bereits eine Erhöhung erfahren würde.

Wie bereits bemerkt, fehlen in dem eben besprochenen Zirkular bestimmtere Angaben über die Herstellung und Anwendung von entsprechend 5—6 mal stärkeren Diazolösungen zum Zweck der Nachbesserung, so daß man über die Unbrauchbarkeit der Bäder zur Erzielung guter und gleichmäßiger Resultate bei fortgesetzter Benutzung die über das im vorhergehenden Zirkular enthaltene Rezept ausgesprochene Kritik hier nur wiederholen kann; ein Fortschritt in der Erkenntnis und Auffassung vom Wesen des Prozesses läßt sich jedenfalls noch nicht konstatieren.

Es kann daher auch nicht wundernehmen, daß die Versuche, die Verwendung der Azofarben für Garn und loses Material in der Praxis einzuführen, erfolglos blieben.

3. Weitere Verbesserungen und Anwendung des Paranitranilins.

Die geringe Lichtechtheit des Naphthylaminrot gab aber bald die Anregung, dem Rot aus Paranitranilin eine größere Aufmerksamkeit zu widmen, besonders nachdem es gelungen war, das Absublimieren der Farbe durch die Verwendung der Grundierung mit Öl und Tonerde zu beseitigen. Wie bereits bemerkt, wurde bei Verwendung dieser Grundierung zuerst auch für Garn ein folgendes Trocknen empfohlen. Das immer noch sehr starke Abrußen suchte man durch einen Zusatz von Gummi zum Grundierbad zu verringern. Ich gebe nachstehend ein Rezept, welches damals häufig empfohlen wurde.

Zum Färben von 10 Pfd. unabgekochtem, trockenem Rohgarn bereitet man folgende Grundierung: 145 g Beta-Naphthol werden mit heißem Wasser unter Zusatz von 250 ccm Natronlauge von 22° Bé. gelöst, dazu kommen 500 ccm Türkischrotöl 50%ig (ob Natron oder Ammoniaköl wurde nicht weiter beachtet), 500 g Gummiwasser (1 : 1), 100 g Tonerde-Natron (25%), das Ganze auf 10 l gestellt. Das Garn sollte darin handwarm 2 mal passiert, abgewunden und bei 60° C. getrocknet werden.

Zu bemerken ist, daß die tonerdehaltigen Grundierungen fast nie ganz klare Lösungen ergaben, wodurch natürlich schon im voraus ein starkes Abreiben bedingt war. Bezüglich Konzentration haben wir hier ebenfalls 0,1 Molek. Naphthol im Liter.

Die Entwicklung resp. Kupplung sollte auf der Wanne in 150 l Flotte vorgenommen werden; die Diazotierung wurde in folgender Weise ausgeführt:

550 g Paranitranilin-N-Teig, eine 25%ige Paste, die gleichzeitig die erforderliche Nitritmenge enthielt und also 137,5 g = 1 Molek. Nitranilin entspricht, wurden mit

550 ccm kaltem Wasser vermischt und der dünne Brei unter gutem Rühren langsam eingetragen in ein Gemisch von

2 kg gestoßenem Eis und

400 ccm Salzsäure von 22° Bé. (= 4,6 Mol.)

Die so erhaltene Diazolösung wurde in das möglichst kalte Bad von ca. 147 l Wasser gegossen, dann zur Neutralisation der Säure 600 g = 4,4 Mol. essigsaures Natron zugefügt, hierauf das trockene, naphtholierte Garn aufgestellt, einmal umgezogen (wobei es ziemlich schwer netzte, was bei Rohgarn in saurer Brühe erklärlich ist) und unter 4 maligem Nachziehen ½ Stunde darauf gelassen, dann sollte, ohne dazwischen abzuwinden, in kaltem Wasser gespült und geseift werden: 2 g Seife pro Liter, jedoch bloß einmal umziehen, bei 60° C. Hierauf wurde abermals gespült, abgewunden und getrocknet. Wie aus den vorgeschriebenen Manipulationen leicht ersichtlich ist, behandelte man das gefärbte Garn sehr schonend, um den nur lose anhaftenden Farblack nicht herabzureißen.

Abgesehen von der sehr gelbstichigen Nuance zeigte die Farbe einerseits fahle und magere, andererseits gelb bronzierende Stellen, rußte sehr stark ab und war auch in der Wasch- und Seifechtheit nicht befriedigend.

Dies war der Standpunkt der Azofärberei vor ca. 12 Jahren; solange das im Handel befindliche Paranitranilin, welches in Teigform schmutzig-lederbraun aussah, noch viele Verunreinigungen enthielt, erzielte man damit auch nur ein trübes Ziegelrot, das zwar trotzdem in der Druckerei zur Herstellung von rotschwarz und bunt illuminierten Artikeln benutzt wurde, in der Garnfärberei aber dem für waschechte Artikel damals noch ausschließlich verwendeten Türkischrot keine Konkurrenz machen konnte, abgesehen davon, daß die Färbungen, wie bereits bemerkt, nicht nur sehr unegal und bronzig ausfielen, sondern auch abrieben und beim Liegen immer noch merklich absublimierten.

Als nun in der Wintersaison 1893 der Bedarf der Druckereien, vor allem jener in Russich-Polen so rapid stieg, daß die Höchster Farbwerke, welche den Artikel bisher allein erzeugt hatten, nicht imstande waren, die einlaufenden Aufträge auszuführen, und den Konsum durch eine

Erhöhung des Preises einzuschränken versuchten — eine Maßnahme, die vom industriellen Standpunkte total verfehlt war — veranlaßten die über dieses Vorgehen mit Recht entrüsteten Kunden auch andere Farbenfabriken, sich mit der Fabrikation von Nitranilin zu beschäftigen.

Unter diesen war es nun die Firma L. Cassella & Co., welche mit einer bei dieser Fabrik wiederholt zu bemerkenden Schlagfertigkeit ein fast chemisch reines Paranitranilin in Pulver auf den Markt brachte, wodurch nicht nur die Höchster Farbwerke gezwungen wurden, ihre Fabrikation und die Qualität ihres Produktes entsprechend zu verbessern, sondern auch ein Typ geschaffen war, den nun die weiteren Firmen, welche die Fabrikation dieses neuen Massenartikels aufnahmen, zu erreichen suchen mußten.

So kamen bald auch Nitraniline von Oehler in Offenbach, Weiler-ter-Mer in Uerdingen, Walter Wolf in Barmen, sowie von der Clayton-Co. in Manchester, R. Holliday in Huddersfield, Poirrier in St. Denis und in den letzten Jahren auch noch von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, der Chem. Fabrik Silesia in Sarau und Kalle & Co. in Biebrich in den Handel. Als dann kurz darauf die Bad. Anilin- und Sodafabrik mit ihrem Nitrosamin den ersten haltbaren Diazokörper brachte, zeigte sich auch wieder ein regeres Interesse, dieses nun auf Stückware schon sehr schöne und echte Rot auch auf Garn zu verwenden, doch standen der Einführung in der Praxis eine ganze Reihe von Übelständen im Wege.

Namentlich das Entwickeln verursachte viele Fehler, indem man zur Erzielung einer fleckenlosen Färbung das gut getrocknete Garn mit vollständig trockenen Händen nur ganz leicht halten, sofort ganz untertauchen und hierauf unter der Flotte möglichst rasch wenden mußte, um auch die von den Händen bedeckten Stellen mit der Brühe in Berührung zu bringen. Wenn man vor dem Eintauchen mit dem naphtholierten Garn an die feuchte Wand des Entwicklungsgefäßes anstreifte, wenn man die Hände nicht ganz trocken hatte, Tropfen der Brühe auf das Garn spritzten, man das Garn zu langsam eintauchte, es hierbei zu fest hielt und nicht schnell genug unter der Flotte wendete, so gab es sofort gelbe Ränder um diese Stellen, die dann im fertigen Rot stark hervortraten.

Es ist begreiflich, daß ein Verfahren, welches in seiner Anwendung so subtil und von so vielen, beim Arbeiten im großen fast unvermeidlichen Faktoren abhängig war, nur dann Aussicht auf Erfolg haben konnte, wenn es gelang, diese Empfindlichkeit zu beseitigen.

Zunächst ging ich, als mir nun die weitere Bearbeitung des Problemes übertragen wurde, daran, die bisher gemachten leicht erkennbaren Fehler zu beheben.

Da es sich, wie schon bemerkt, zeigte, daß das naphtholierte, getrocknete Garn im sauren Entwicklungsbade nur schwer netzt und ich hierin die Ursache der meisten Fehler suchte, empfahl ich, das zum Färben bestimmte Garn gut abzukochen und zu bleichen.

In der Naphtholmenge ging ich bedeutend höher, da das Nitranilinrot in magerer Färbung nicht schön ist, indem ich 25 g pro Liter anwendete. Da es wesentlich ist, daß nicht während des Trocknens ein Teil des Alkalis durch Einwirkung von Säuredämpfen dem Naphthol entzogen wird, muß auch das zugesetzte Türkischrotöl vollständig mit Natron abgesättigt sein, weil bei Ammoniakölen das Naphtholnatrium sich schon in der Brühe mit dem Öle umsetzt unter Bildung von Natronöl und einer Lösung von Naphthol in Ammoniak, die beim Trocknen unter Verflüchtigung des Ammoniaks zerfällt. Das unlöslich ausgeschiedene Naphthol kuppelt dann aber sehr schlecht und gibt unschöne, gelbe, magere Farben.

Das Entwicklungsbad wurde in der Weise bereitet, daß einerseits 1400 g Nitranilin = 10 Molek. diazotiert und auf 40 l gestellt, andererseits 3 kg essigsaures Natron auf 10 l gelöst vorbereitet wurden. Um das notwendige rasche Untertauchen und Wenden ohne anzustreifen zu ermöglichen, war es notwendig, dem Entwicklungsgefäße die Form eines hohen Zylinders zu geben, dessen Durchmesser mit Rücksicht auf den Materialbedarf möglichst klein, ca. 25 cm, angegeben wurde. Um das Einsenken zu erleichtern, haben einzelne Färber versucht, die Strähne durch unten eingehängte kurze Bogenstücke aus Bleirohr zu beschweren, doch mußten diese jedesmal gut trocken abgewischt sein. Bezüglich der Angaben über die Konzentration des Entwicklungsbades mußte ich allerdings dem Wunsche, das Interesse der Kundschaft durch eine wenigstens auf dem Papier möglichst billige Kalkulation zu erwecken, insofern eine Konzession machen, als die für die Herstellung der bemusterten Färbung tatsächlich benützten Mengen nur als eine beim Färben feinerer Nummern vorteilhafte Einstellung von doppelter Stärke empfohlen, dagegen der Kalkulation bloß die halben Mengen zugrunde gelegt wurden.

Dagegen versuchte ich in diesem Zirkular No. 47 wenigstens im Prinzip die Bestimmung der Nachbesserung, welche zur Erhaltung einer konstanten Stärke des Entwicklungsbades notwendig ist, zu erläutern, indem ich daran erinnerte, daß nicht nur von dem im Garn enthaltenen Quantum Naphthol (ca. 1 Molek. pro 2 Pfd.) die äquivalente Menge Nitranilin dem Bade entzogen wird, sondern daß auch in der nach dem Abwinden im Garne zurückbleibenden Flottenmenge von ca. 560 ccm noch eine Menge Nitranilin enthalten ist, welche dem Bade verloren geht und bei der gewählten Einstellung von 224 g = 1,6 Molek. pro 50 l Brühe, somit 4,5 g pro Liter oder 2,5—2,7 g pro 560—600 ccm beträgt, so daß im ganzen 16,5—16,7 g Nitranilin pro 2 Pfd. verbraucht werden und durch die Nachbesserung ersetzt werden müssen.

Die angegebene Menge von 590 ccm entspricht einem Gehalte von 16,8 g und würde somit hinreichend sein, die anfängliche Stärke konstant zu halten, wenn dieselbe nicht an sich schon zu gering wäre, um sicher arbeiten zu können; auch der Vorschlag, den in der Terrine bleibenden Rest noch ohne weitere Nachbesserung zum Entwickeln von 12—15 Pfd. aufzubrauchen, ist nur bestimmt, den unvermeidlichen Verlust möglichst klein erscheinen zu lassen. Wesentlich und für die praktische Anwendung wichtig ist dagegen der Hinweis, daß man um so bessere Resultate erziele, je konzentrierter man das Entwicklungsbad hält, und daß es nur die Preisfrage ist, welche den Färber zwingt, möglichst schwache Brühen zu benützen, während man früher immer Entwicklung in langen und entsprechend verdünnten Bädern empfohlen hatte.

Wenn auch damit noch lange kein vollkommenes Verfahren geschaffen war, so bot dieses Zirkular[1]) einzelnen intelligenten und unternehmungslustigen Färbern doch schon Anhaltspunkte, um die Sache im großen zu verfolgen und weiter auszubilden, und die bekannte Firma Korndörfer in Asch war eine der ersten, welche die guten Eigenschaften des Nitranilinrot *für die Trikotindustrie* erkannte und die Farbe als Eisrot färbte und einführte.

Durch seine Weichheit und Geschmeidigkeit im Vergleich mit dem billigen Türkischrot (Neurot) einerseits, die Wasch- und Chlorechtheit gegenüber dem Benzopurpurin andererseits eignete sich die Farbe ganz besonders zur Herstellnng von gemusterten Strümpfen, die in abwechselnden Ringen von Rot- und Rohgarn gestrickt und im fertigen Zustande gebleicht werden konnten.

Die vorhin bereits geschilderte Empfindlichkeit beim Entwickeln war aber noch immer sehr störend. Der zu dieser Zeit in Höchst tätige, auch durch sein Bleichverfahren bekannte Türkischrotfärber G. Hertel, welcher damals größere Versuche in Asch durchzuführen hatte, glaubte besser zu arbeiten, wenn er das Entwicklungsbad während des Eintauchens der präparierten Strähne mittelst Rührwerk oder durch Einblasen von komprimierter Luft in lebhafte Bewegung versetzte. Da hierdurch aber das Schäumen verstärkt, somit das Netzen nur erschwert wird und außerdem, wie später ausgeführte exakte Versuche ergaben, ein Durchblasen von Luft die Zersetzung der Diazokörper merklich beschleunigt, so hatte diese Verbesserung, welche nur eine Komplikation der Einrichtung und Arbeitsweise bedingte, keinen Erfolg.

Noch weniger praktisch war der weitere, gleichfalls in einem im Juli 1894 herausgegebenen Zirkular No. 61 enthaltene Vorschlag, das trockene, naphtholierte Garn in große Körbe aus perforiertem Bleiblech oder Tonzylinder mit gelochtem Boden und Mantel zu legen und dann mit diesen Gefäßen in das während dieser Zeit durch Einblasen von Luft bewegte Entwicklungsbad einzusenken, wodurch man gleichmäßigere Resultate als beim Arbeiten von Hand erzielen sollte.

Da ein solcher Tonzylinder, wie er damals nach Angaben von G. Hertel angefertigt wurde, ca. 50 cm Durchmesser und 1 m Höhe hatte, waren ca. 200 l Standflotte nötig, um den mit Garn gefüllten Zylinder — natürlich mittelst eines Aufzuges — einsenken zu können. Selbstverständlich mußte der Korb vor einer abermaligen Füllung innen sorgfältig ausgetrocknet werden, was eine ziemlich langwierige Manipulation ergab, so daß auch diese Verbesserung für die Praxis wertlos war.

Es wurde nun noch ein weiterer Versuch in der Weise unternommen, daß Garn, welches in Asch naphtholiert und getrocknet worden war, sorgfältig in Kisten verpackt nach Schwadorf geschickt wurde, wo es im Anschlusse an Versuche mit loser Baumwolle in den Bickelschen Vakuumapparaten der dortigen Copsbleiche entwickelt werden sollte, nachdem im Laboratorium im

[1]) Dasselbe erschien zuerst unter dem Namen von Dr. E. Ullrich in der Lehneschen Färber-Zeitung 1894, S. 285 und in der „Österr. Wollen- und Leinen-Industrie 1894, S. 758.

kleinen mit 2—3 Cops in einem Kolben von 1 l Inhalt mit Diazolösung von 9 g Nitranilin pro Liter ausgeführte Versuche gelungen waren.[1])

Daß man beim Arbeiten im großen unter so wesentlich anderen Verhältnissen auch die Konzentratrion des Entwicklungsbades viel hoher bemessen müsse — es kamen ca. 200 kg naphtholiertes Garn resp. lose Baumwolle in einen Behälter von ca. 1 cbm, der evakuiert und dann durch Aufsaugen mit der Diazolösung gefüllt wurde — hatte man hierbei nicht beachtet, und es ist daher selbstverständlich, daß der Erfolg ein durchaus negativer sein mußte; während die Färbung nur bei dem in den untersten Schichten befindlichen Material eine leidliche war, zeigte der weitaus größte Teil bloß eine ganz helle, magere Lachsfarbe, während gleichzeitig das starke Abrußen bewies, daß sich viel Lack im Bade gebildet haben mußte.

Obwohl es leicht einzusehen ist, daß der Grund des Mißerfolges einerseits in dem zu langsamen Aufsteigen der Entwicklungsbrühe im Materialbehälter und andererseits in der viel zu geringen Konzentration zu suchen ist, und ein Einfluß der Luft auf das trockene naphtholierte Garn während des Transportes hierbei nur eine geringe Rolle spielt — bei der losen Baumwolle, die ja an Ort und Stelle gebeizt und getrocknet worden war, konnte ein solcher überhaupt nicht stattgefunden haben —, so hatte der Vorfall doch die gute Wirkung daß die Superklugen, welche es überall gibt, und die alles zu verstehen glauben, keine weitere Sehnsucht nach solchen Bravourstücken hatten und nun durch eine Reihe von Jahren die weitere Verfolgung der Aufgabe und die Einführung der Azofarben auf Garn ausschließlich mir überlassen blieb.

Nachdem durch die von mir über die Verbesserung der Schweißechtheit des Dianisininblaus gemachten Versuche gefunden worden war, daß die sog. „F-Säure“ in Mischung mit Beta-Naphthol ein wesentlich blaustichigeres Rot mit Paranitranilin liefert, als das Naphthol allein, konnte man auch in der Nuance dem Türkischrot wieder etwas näher kommen. Bei der Einführung dieses neuen Rot auf loser Baumwolle in. der Färberei von E. Geßler in Metzingen, dem Erfinder der allgemein bekannten Obermaier-Apparate, hatte ich Gelegenheit, die bereits früher versuchte Berechnung der nötigen Konzentrationen für Entwicklungsbäder und deren Nachbesserungen weiter zu verfolgen und sie experimentell zu kontrollieren, sowie auch wertvolle Beobachtungen über die Reaktionsgeschwindigkeit beim Kuppeln im Vergleich mit der zum Netzen bezw. Einführen der Diazolösung nötigen Zeit und den Zusammenhang zwischen der Schichtendicke des Materials und der Konzentration zu machen. Die Details der Färberei von Nitranilinrot auf losem Material werden in einem besonderen Kapitel behandelt werden; hier will ich nur bemerken, daß ich nun bereits unter Benutzung der im Gebiete der Alizarifärberei gesammelten Erfahrungen in der Lage war, die Färberei der Azofarben, vor allem des Nitranilinrot, entsprechend zu verbessern und wirklich praktisch brauchbar zu machen, wie sich bald darauf zeigte, als ich nach Helmbrechts in Bayern gerufen wurde, wo die große

[1]) Auf eine sich darauf gründende Patent-Anmeldung komme ich im Kapitel: Azo-Entwickler auf Cops und losem Material noch zurück.

Firma I. G. Knopfs Sohn mit dem durch mehrere Färbereitechniker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik dort eingerichteten Nitrosamin trotz mehrfacher Versuche derselben keine brauchbaren Farben erzielen konnte. Es gelang mir hierbei, schon die ersten Partien zu deren voller Zufriedenheit herstellen zu können. Von da an war ich im Laboratorium und auf Reisen durch eine Reihe von Jahren mit der Einführung und Verbesserung der Azofärberei auf Garn beschäftigt; an Stelle des Nitranilins trat später das Azophorrot, während seitens der anderen Farbenfabriken ebenfalls als Konkurrenzprodukte außer dem schon genannten Nitrosamin der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik verschiedene haltbare Diazokörper von Mülhausener Fabriken, Nitrazol von Cassella, Benzonitrol von Bayer etc. auf den Markt gebracht wurden. Trotzdem sich die Produkte begreiflicherweise in ihren Färbe-Eigenschaften ja sehr nahe standen und ich im Preise meist keinen Vorteil zugunsten des Produktes der Höchster Farbwerke hatte, gelang es mir doch, solange meine Prinzipien von den betreffenden Kunden den Technikern der anderen Fabriken gegenüber geheim gehalten wurden, fast stets das Feld zu behaupten, und ich hatte sogar den Triumph, daß ein Kolorist der Konkurrenz, der sich mehrere Jahre hindurch vergeblich bemüht hatte, mit dem Produkt seiner Fabrik das von mir eingeführte Azophorrot zu verdrängen, sich selbst eine Färberei errichtete und in derselben das Azophorrot einführte, wozu er meine Unterstützung erbat, gewiß der beste Beweis für die Anerkennung, welche die von mir geschaffene und in der Praxis zur Geltung gebrachte Arbeitsweise auch bei den Konkurrenten gefunden hatte.

Damit können wir diesen Rückblick auf die Entwicklung der Azofärberei schließen und uns den Details der Methoden zuwenden, welche durch eine Reihe von praktischen Versuchen und Verbesserungen ergänzt und modifiziert, den heutigen Stand dieser Industrie repräsentieren.

II. Allgemeine Momente.

(Vorbereitung der Garne. Anlage und Einrichtung einer Azo-Färberei.)

Das Färben von Azofarben, speziell Nitranilinrot auf Garn, ist von der genauen Einhaltung einer Reihe von Bedingungen abhängig und erfordert ein exaktes und sauberes Arbeiten, um eine egale, blaustichige und wenig abreibende Färbung zu erzielen, weshalb eine ausführliche Besprechung der einzelnen Momente notwendig ist.

1. Das Wasser.

Das Wasser soll möglichst weich sein, da man mit hartem Wasser keine klaren Grundierbrühen erhält, und selbst wenn man hierzu Kondenswasser verwendet, findet doch beim Waschen des entwickelten Garnes in hartem Wasser immer noch eine Bildung von Kalkseifen statt, welche Verunreinigungen hartnäckig zurückhalten und dadurch Wasch- und Reibechtheit ungünstig beeinflussen.

Beim Seifen unter Verwendung von hartem Wasser bildet sich ein klebiger Schaum, der sich auch leicht stellenweise an den Flaum des Garnes hängt und in ähnlicher Weise schadet, so daß man in solchen Fällen meist nach dem ersten Waschen eine bessere Reibechtheit findet, wie nach dem Seifen und nochmaligen Spülen. Hierdurch wird auch die Nuance merklich gelber, dagegen schaden geringe Eisenmengen der Farbe nach den bisherigen Beobachtungen nicht.

2. Das Garn und dessen Vorbereitung.

Das zu färbende Garn[1]) muß sorgfältig vorbereitet sein, damit es sich leicht und gleichmäßig netzt und die Grundierbrühe nicht zu stark verunreinigt. Rohgarn oder nur mit Wasser abgekochtes und wieder getrocknetes Garn netzt sich zwar in der Grundierbrühe, welche Rotöl oder Seife enthält, besonders in der Wärme, auch noch ganz gut, aber die alkalische Brühe wirkt hierbei wie eine Laugenkochung, indem sie gleichzeitig das Garn reinigt, jedoch durch die Lösung der abgezogenen

---

[1]) Über das Fitzen sei hier nur bemerkt, daß die Schnüre einerseits beim Passieren nicht störend herabhängen, andererseits beim Trocknen das Ausbreiten auf den Stöcken nicht hindern dürfen; wir kommen bei der Arbeitskalkulation darauf zurück.

Substanzen dunkel und schmutzig wird und öfter erneuert werden muß. Dagegen netzen sich solche Garne dann in der sauren Entwicklungsflotte, wenn man nicht besondere Hilfsmittel anwendet, nur sehr schwer, langsam und ungleichmäßig, was ein sehr gelbstichiges, streifiges Rot ergibt.

Allerdings ist es möglich, bei Verwendung von Passiermaschinen auch Rohgarne zu färben, und ich habe speziell bei der später näher zu besprechenden Passiermaschine von J. Timmer in Koesfeld, die sich dazu sehr gut eignet, eine besondere Einrichtung getroffen, welche es ermöglicht, Rohgarne mit derselben Sicherheit in bezug auf Egalität zu behandeln, wie gekochte oder gebleichte; aber die Verunreinigung der Naphtholbrühe ist nicht zu umgehen, und die Nuance ist doch bei abgekochten Garnen eine reinere.

Man wird daher nur dann zum Färben von Rohgarnen greifen, wenn man entweder mit den vorhandenen Trockeneinrichtungen nicht nachkommen kann oder es sich um eine möglichst billige Farbe handelt; sonst wird man stets ein gutes Abkochen vorangehen lassen.

a) Das Abkochen der Garne.

Da der Zweck der Abkochung außer der Reinigung auch in einem leichten Netzen des trockenen Garnes liegt, so soll man, besonders wenn das Passieren von Hand geschehen muß, stets kontrollieren, ob dieser Zweck auch erreicht wurde, indem ein Schneller im abgekochten und getrockneten Zustande in kaltem Wasser rasch netzen muß. Da eine bloße Wasserkochung diesen Effekt nicht gibt, ist eine alkalische Kochung nötig.

Es ist dabei besonders darauf zu achten, daß die ganze Garnmasse durch entsprechend beschwerte oder befestigte Siebdeckel vollständig unter der Flüssigkeit gehalten wird, da Teile, welche darüber herausragen, bloß gedämpft, aber nicht entfettet sind und daher im Entwicklungsbade schwer netzen und gelbe Flecken erzeugen. Der gleiche Übelstand kann auftreten, wenn das Garn z. B. in Form von hart zusammengedrehten Kugeln — an manchen Orten „Knudeln" genannt — zum Kochen kommt, wobei die Lauge nur schwer und langsam ins Innere dieser Garnkugeln eindringen kann, so daß es auch bei zu kurzer Kochdauer oder mangelhafter Zirkulation der Kochlauge im Kessel oder Bottich, besonders beim offenen Kochen mit Soda, vorkommen kann, daß man im Innern ebenfalls Stellen hat, die nicht entfettet sind und im Entwicklungsbade durch schlechtes Netzen verursachte Fehler ergeben.

Die beste Form für das Garn sind durch Ineinanderschlingen von 5—10 Pfd. hergestellte, lose Ketten, die an allen Stellen leicht und gut von der Lauge durchdrungen werden können und auch den Transport, das Einsetzen und Auswerfen nach dem Kochen leicht und rasch auszuführen gestatten.

Das Kochen kann sowohl in offenen Bottichen oder Fässern wie in geschlossenen Kesseln erfolgen. Zu beachten ist, daß Kochkessel, die

für gewöhnlich nur mit Wasser arbeiten, bei Verwendung eines Alkalis anfangs Kochflecken geben, bis die an den Wänden sitzende Kruste entfernt ist und diese blank geworden sind; kocht man dann in einem solchen Kessel wieder mit Wasser, so gibt es abermals Rostflecken im Garn, bis sich eine neue Kruste an den Wänden gebildet hat. Es ist daher vorteilhafter, für die alkalischen Kochungen besondere Kocher zu benutzen.

b) Abkochen in offenen Bottichen oder Kesseln.

Für offene Bottiche oder Kessel rechnet man auf 100 kg = 200 Pfd. Garn ca. 700—800 l Wasser, am besten kalkfreies Kondenswasser, wozu man 2 l Natronlauge von 40° Bé. entsprechend 1 kg Ätznatron gibt.

Muß man mit hartem Wasser arbeiten, so wird diese Kochlauge zweckmäßig in einem höher stehenden Bottich vorbereitet, aufgekocht und durch Abschäumen oder Überlaufenlassen vom ausgeschiedenen Kalkschlamm befreit, ehe man sie in den Kocher, der indessen mit dem Garn beschickt sein kann, am besten von unten aufsteigend, eintreten läßt.

Hat man einen solchen Vorbereitungsbottich nicht zur Verfügung, so muß man die Lauge im Kocher selbst klären und dann das Garn einwerfen.

Wenn man beim Abkochen kleinerer Posten relativ mehr Wasser braucht, so rechnet man die Laugenmenge entsprechend dem Wasser, so daß man die gleiche Konzentration behält; z. B. wird man zum Kochen von 50 Pfd. Garn ca. 300 l Wasser brauchen, wozu man 750 ccm Natronlauge von 40° Bé. nimmt.[1])

Man läßt 3—4 Std. gut kochen, dann wird abgewässert, wenn möglich das erstemal mit heißem Kondens- oder mit Lauge gereinigtem Wasser, um die Bildung von Kalkniederschlägen der in der Lauge gelösten Extraktivstoffe tunlichst zu vermeiden, worauf man so lange mit reinem Wasser abwässert, bis dieses ungefärbt abfließt und keine alkalische Reaktion mehr zeigt.

Es ist nicht zu empfehlen, erst die Kochbrühe abzulassen und, wenn sie fort ist, mit dem Abwässern zu beginnen, da hierbei eine Berührung der Garne mit der heißen Wand stattfindet, welche meist Flecken erzeugt, besonders bei eisernen Kesseln, während in hölzernen Fässern durch die Reibung der sich zusammensetzenden Garnmasse an den rauhen und faserigen Wänden leicht ein Zerreißen von Fäden vorkommen kann.

Am besten arbeitet man in der Weise, daß man nach beendigtem Kochen zunächst so viel kalkfreies Wasser zulaufen läßt, bis der Kocher überfließt, da hierbei der oben sitzende und schwimmende Schaum und Schlamm, welcher sonst aufs Garn kommen würde, entfernt wird.

Dann läßt man einerseits unten die Kochlauge abfließen und reguliert andererseits den Zufluß des Wassers so, daß es im Kocher langsam sinkt, aber immer noch das Garn bedeckt, bis endlich unten nur mehr reines Wasser

[1]) Man braucht für 100 Pfd. ca. 1000—1250 ccm, für 150 Pf. 1500—1750 ccm, für 200 Pfd. 2000—2250 ccm, für 250 Pfd. 2500—3000 ccm Natronlauge 40° Bé., je nach der Wassermenge.

austritt, worauf man den Wasserzufluß weiter einschränkt, so daß immer die oberste Schicht unbedeckt bleibt und ausgeworfen wird, während die unteren Partien noch unter Wasser gehalten werden. Auf diese Weise hat man keine Flecken zu befürchten.

c) Abkochen in geschlossenen Kesseln unter Druck.

Arbeitet man in geschlossenen Kesseln mit Zirkulation, so kann man auch Soda, 2—3 % vom Garngewicht, benützen, was bei offenen

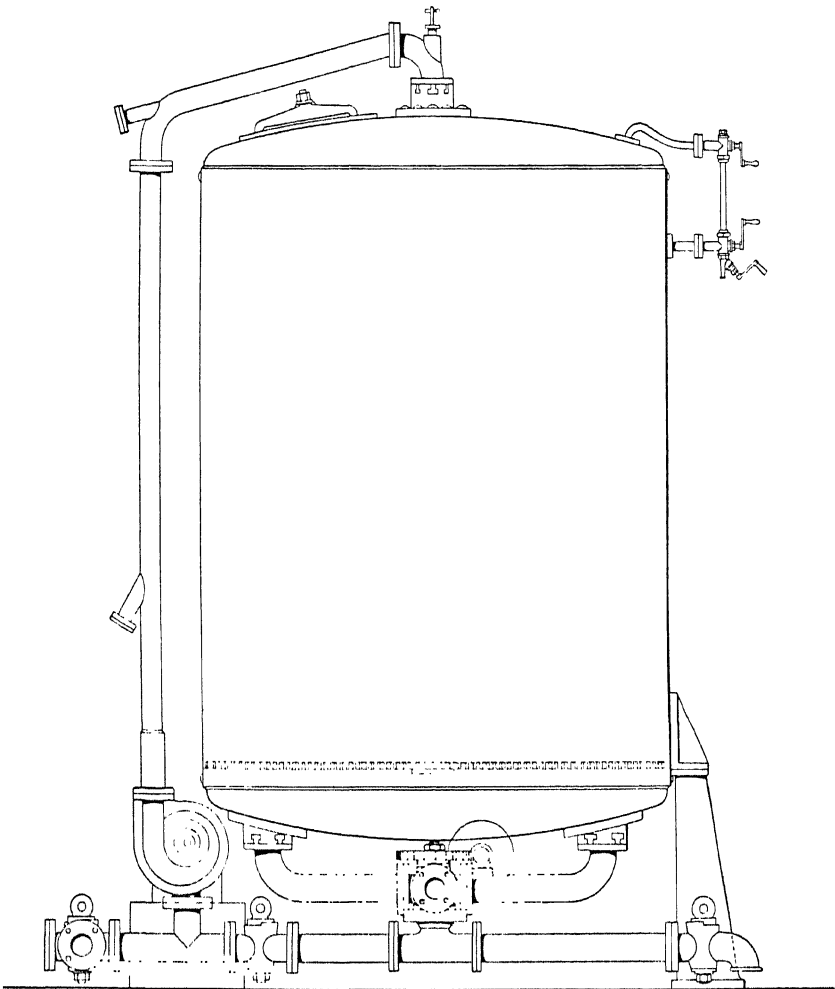



Fig. 1. Kochkessel nach System Erban-Pick (Zittauer Maschinen-Fabrik).

Bottichen nicht zu empfehlen ist, da man in bezug auf das Durchkochen bei Soda nicht so sicher ist wie bei Lauge.

Allerdings treten bei geschlossenen Kesseln durch die heftige Zirkulation der Lauge, welche sich in der Garnmasse, besonders an den Kesselwänden leicht Straßen oder Kanäle bildet, in deren Umgebung durch Ablagerung der Verunreinigungen intensive Kochflecken auf. Wenn auch schwache Koch- und Rostflecken beim Färben mit Nitranilin wenig stören, zeigen sich bei starken braunen Flecken der Kochgarne doch dunklere, bordeaux- bis braunrote Stellen in der fertigen Farbe, und man müßte in solchen Fällen das gekochte und abgewässerte Garn auf der Wanne mit schwacher Salzsäure lauwarm absäuern, dann wieder sehr gut waschen und trocknen, um die Flecken zu entfernen.

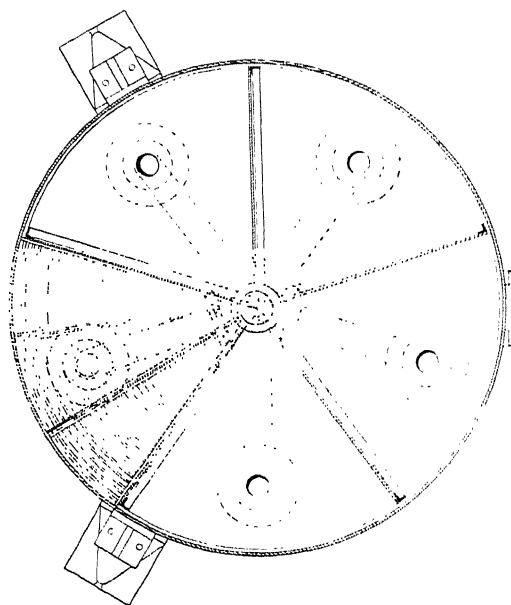



Fig. 1 a.

Durch Anwendung des zunächst für Bleichkochungen konstruierten Kessels nach dem System Erban-Pick (Fig. 1), — welcher durch zwangsläufige Änderung der Laugenzirkulation die Bildung solcher Straßen in der Garnmasse teils überhaupt verhütet, teils die Wirkung solcher, von Unregelmäßigkeiten beim Einsetzen herrührenden Kanäle auf den 5. Teil herabdrückt, indem die Lauge nach einer gewissen Zeit wieder durch einen anderen Sektor gehen muß, — läßt sich das Auftreten solcher störender Kochflecken leicht vermeiden.

Natürlich ist darauf zu achten, daß der Raum zwischen dem Sieb, auf dem das Garn liegt, und dem Boden des Kochers stets rein gehalten wird, indem sich dort bei längerem Betrieb und mangelnder Reinlichkeit eine aus Fasern, Kalk- und Eisenfällungen diverser Humin- und Extraktiv-

stoffe, Rost und Kesselstein bestehende Masse ansammelt, die, immer wieder von der Lauge teilweise gelöst und mitgerissen, am Garn hängen bleibt und es beschmutzt. Reinlichkeit ist durchaus kein Luxus, wie manche Färber glauben, wenn sich die Notwendigkeit ergibt, eine Maschine außer Betrieb zu stellen und zu putzen, und so manche verdorbene Partie ist nur der Sparsamkeit in dieser Beziehung zuzuschreiben.

Eine sehr gute Kochung, welche ein ziemlich helles Garn liefert und als eine Halbbleiche gelten kann, ist die folgende:

Für 1000 Pfd. Garn kommen in den Zirkulationskessel
2600—2700 l Wasser und dazu die vorher bereitete Lauge aus
24 kg Solvaysoda, gelöst und kaustisch gemacht mit
24 kg gelöschtem Kalk, erhalten aus 12 kg gebranntem Kalk und 12 l Wasser (was ca. 9 kg reinem Ätznatron entspricht) und ferner
8 kg Wasserglas 30° Bé.

Man kocht 6 Std. bei einem Druck von 1,5—2 Atm., dann wird unter Einhaltung der oben besprochenen Vorsichtsmaßregeln abgewässert, nötigenfalls nochmals auf einer Waschmaschine gespült und getrocknet.

d) Das Bleichen der Garne nach Hertelschem Verfahren.

Eine reinere und klarere Farbe erhält man auf gebleichtem Garn. Besonders für Mako ist die Hertelsche Bleiche sehr geeignet.

Pro 1000 kg Garn wird der Kessel beschickt mit
2400 l kalkfreiem bezw. gereinigtem Wasser,
25 kg Ätznatron (80%), vorher in Wasser gelöst, und
8 l 50%igem Natron-Türkischrotöl, ebenfalls mit Wasser verdünnt.

Man kocht bei 1,5—2 Atm. mindestens 6 Std., läßt das Garn über Nacht im geschlossenen Kessel langsam abkühlen, dann wird derselbe geöffnet, worauf man entweder das erste Abwässern mit Kondenswasser vornimmt, oder falls dies nicht zu Gebote steht, hierzu ein durch Zusatz von Soda oder Lauge gereinigtes Wasser benutzen muß, z. B. auf 3000 l Wasser 3 l Natronlauge von 40° Bé. oder 2—3 kg Soda, welches man sich zweckmäßig in dem schon früher erwähnten Vorbereitungsbottich abends vorher bereitet, so daß es am folgenden Morgen geklärt ist. Bei Verwendung von hartem Wasser zum ersten Abwässern bildet sich eine dicke, breiige Masse von ausgeschiedener Kalkseife, die sich an das Garn hängt und fast nicht mehr wegzubringen ist.

Hierauf wird entweder im Kessel weiter mit gewöhnlichem Wasser abgewässert oder besser auf einer Waschmaschine oder in der Wanne gewaschen, worauf man absäuert. Nach der ursprünglichen Arbeitsweise wurden je 150 Pfd. Garn auf der Wanne mit 700 l Brunnenwasser von 35° C. unter Zusatz von 1500 ccm konzentrierter Schwefelsäure 6 mal umgezogen und dann eingelegt, so daß das Garn im ganzen 2 Std. auf der Säure blieb, wobei gebildete Spuren von Kalkseifen zerlegt werden, wie man an dem Auftreten schillernder Fetthäutchen an der Oberfläche erkennen kann.

Nun wird sehr gut gewaschen und entweder zuletzt ein Spülbad in kalkfreiem Wasser auf der Wanne gegeben oder in Ermangelung dessen möglichst viel von dem nun im Garn enthaltenen harten Wasser durch Ausschleudern entfernt, ehe man auf die Seife geht.

Zum Seifen wurde das Garn pro 150 Pfd. in eine kochende Seifenlösung von 500 l kalkfreiem Wasser mit 2500 g Marseiller Seife eingelegt und 3 Std. darin gelassen, dann geschleudert und erst in kalkfreiem oder gereinigtem, dann auf der Waschmaschine oder Wanne mit gewöhnlichem Wasser fertig gewaschen, wodurch man bei amerikanischen und ostindischen Baumwollen ein für Färbezwecke genügendes Weiß erzielte.

Dagegen zeigte bei Mako die Faser noch eine helle Färbung und erst ein wiederholter Prozeß, wobei jedoch nach dem Säuern und Spülen direkt die 2. Kochung folgte und erst zum Schluß das Seifenbad gegeben wurde, lieferte ein entsprechendes Weiß.

e) Chlor- und Manganbleiche.

Ich habe daher obigen Prozeß in der Weise modifiziert, daß ich nach der Kochung mit Lauge und Rotöl eine Säurebehandlung mit 1 grädiger Schwefelsäure, d. i. je nach der Härte des Wassers 800—1000 ccm Schwefelsäure pro 100 l Wasser 1 Std. kalt oder schwach lauwarm (im Winter) vornehme, dann gut spüle und nun anstatt der Seife auf Chlorsoda von $^1/_2{}^0$ Bé. (25 l Chlorsoda von 10^0 Bé. auf 500 l Wasser) stellen lasse, worauf das Garn 1 Std. umgezogen wird. Wenn nötig, kann man nach dem Spülen eine nochmalige schwache Säurepassage folgen lassen, meist ist dies aber überflüssig.

Sehr schöne Farben gibt auch die Bleichung mit übermangansaurem Kali und Bisulfit, doch stellt sie sich ziemlich teuer.

Bei der gewöhnlichen Chlorkalkbleiche muß jedenfalls darauf gesehen werden, daß man keine Kalksalze in der Faser behält. Es ist daher zum Absäuern Salzsäure besser als Schwefelsäure, weil sich das Chlorkalzium leichter auswaschen läßt.

Wenn in der Faser Kalksalze enthalten sind, bilden sich beim Grundieren einerseits Kalkseifen auf derselben, so daß der später entstehende Azokörper stellenweise nicht direkt auf der Faser, sondern auf dieser Kalkseifenkruste sitzt und beim Waschen und Reiben losgerissen wird; andererseits finden auch solche Fällungen im Bade statt, die ebenfalls die Ursache eines starken Abrußens ergeben.

Man arbeitet daher, wenn möglich, lieber mit Chlorsoda, die man sich entweder durch Fällung von Chlorkalk mit Soda oder durch Elektrolyse von Kochsalz bereiten kann.

Schließlich möchte ich schon hier darauf hinweisen, daß ein Chloren des fertigen Rot nicht nur für dessen Echtheit von Vorteil ist, sondern auch, wenn das Garn gut alkalisch abgekocht worden ist, ziemlich denselben Effekt gibt, wie eine Vorbleiche; um sich zu überzeugen, braucht man nur einen Schneller von der gekochten Partie in ungefärbtem Zustande mit auf das Chlorbad zu bringen.

f) Das Trocknen der zu färbenden Garne.

Das abgekochte oder gebleichte Garn wird zweckmäßig stets getrocknet. Man könnte zwar auch mit stark geschleuderten, feuchten Garnen arbeiten und die Nachbesserung entsprechend stärker halten, doch ist wegen der Unsicherheit des Arbeitens ganz entschieden davon abzuraten, da hierbei zu leicht durch Verluste sowie ungleichmäßiges Abwinden und Nachbessern Schwankungen in der Konzentration der Grundierbrühe vorkommen können, die dann Nuancenunterschiede zur Folge haben und ungleiche Partien ergeben. Wenn der Färbelohn das Trocknen nicht gestattet, arbeitet man besser mit Rohgarn.

Das Trocknen kann entweder an der Luft oder in der Wärme erfolgen, auf jeden Fall aber soll das Garn gut und gleichmäßig trocken sein und nicht im Innern feuchte Stellen enthalten.

g) Fehler vom Abkochen.

Kochflecken, die nur von mechanisch anhaftendem Schlamm herrühren, schaden nicht viel, da sie in der Grundierbrühe meist abgezogen werden; sind sie aber im Faden festgebrannt, so zeigt das fertige Rot dunklere Stellen, und es wurde bereits erwähnt, daß man Partien, die sehr reich an solchen Kochflecken sind, entweder absäuern oder, wenn dies noch nicht genügt, bleichen muß.

Treten dagegen in der fertigen Farbe gelbe Streifen auf, so kann man auf ein mangelhaftes Durchkochen schließen, sei es, daß die Zirkulation der Kochlauge ungleichmäßig war oder daß ein Teil der Garne über das Niveau getrieben wurde, wenn die Garnmasse nicht genügend beschwert oder der Siebdeckel nicht hinreichend befestigt war, so daß diese Teile von der Lauge gar nicht oder nur mangelhaft extrahiert sind.

Wenn man beim Öffnen des Kochkessels merkt, daß das Garn nicht von der Lauge bedeckt ist, so kann man nichts besseres tun, als nochmals frische Lauge bereiten und die ganze Kochung wiederholen; man erspart sich dadurch die Arbeit, eine streifige Partie später nochmals zu überfärben, ganz abgesehen von den sonstigen Unannehmlichkeiten, denn eine überfärbte Partie differiert sowohl in Nuance von einer normalen, als auch in der Echtheit, da sie viel stärker abreibt, was leicht begreiflich ist.

3. Einflufs der Mercerisation.

Als sich, angeregt durch die Arbeiten von Thomas & Prevost in Krefeld, das allgemeine Interesse plötzlich wieder der Mercerisation zuwendete, fand man zunächst für Stückware, daß die mit Azo-Entwicklern auf mercerisierten Stoffen hergestellten Färbungen viel satter und feuriger und speziell bei Rot auch viel blauer wurden. Um auf mercerisierter Ware die gleiche Farbentiefe zu erhalten wie auf gebleichter, nicht mercerisierter, konnte man in der Stärke der Naphtholgrundierung bedeutend zurückgehen und brauchte dementsprechend auch weniger Diazokörper.

So gibt eine von den Höchster Farbwerken herausgegebene Musterkarte No. 451 das Verhältnis für Nitranilinrot mit 15 : 25 g Naphthol pro Liter und 9 : 14 g Nitranilin im Entwicklungsbad, während bei Bordeaux die Grundierung im Verhältnis 9 : 15 g Naphthol und die Entwicklung im Verhältnisse 7,2 : 12 g Naphthylaminsalz (Sulfat) schwächer sein kann.

Wenn auch so große Unterschiede von 40 % der normalen Mengen in der Praxis meist nicht erreichbar sind und sie durchschnittlich nur 20—25 % betragen, so ist die Erscheinung doch sehr interessant, weil die auf mercerisierter Baumwolle erzielte Färbung entsprechend der geringeren Belastung der Faser in Reibechtheit und Waschechtheit besser ist als auf nicht mercerisierter, wofür allerdings die Lichtechtheit etwas geringer ist, was ja auch begreiflich ist, da von der Farbe um so länger etwas übrig bleibt, je mehr von Anfang an vorhanden war.

Die in einer Broschüre der Clayton-Co. über Nitranilin, auf die wir noch eingehend zurückkommen werden, aufgestellte Behauptung, daß mercerisiertes Garn das Naphtholnatrium aus der Lösung anziehe, entbehrt zwar eines Beweises[1]) und sind die gegebenen Kalkulationen, wonach sich das Rot auf mercerisiertem Garn einschl. Laugenverbrauch noch billiger stellen sollte, allzu optimistisch gehalten, da ein Nitranilinrot auf mercerisiertem Garn, wenn man die Kosten der Mercerisation mitrechnet, weit mehr kostet als ein gutes Türkischrot; aber in einzelnen Fällen, wo man ein Rot auf mercerisiertem Garn braucht, das den Glanz weniger herabdrückt, wie Türkischrot und dabei in Wasch-, Licht- und Chlorechtheit besser ist als eine Kombination von basischen Farbstoffen, kann das Nitranilinrot mit Vorteil angewendet werden.

Es können aber auch beim Färben gewöhnlicher Garne Erscheinungen auftreten, die nur durch die Annahme einer stattfindenden partiellen Mercerisation zu erklären sind, worauf wir noch zurückkommen werden.

4. Hygienische und sanitäre Vorkehrungen.

Da es nicht nur die Grundtendenz der heutigen Industrie-Gesetzgebung ist, Leben und Gesundheit der Arbeiter gegen die mit ihrer Beschäftigung verbundenen Gefahren nach Möglichkeit zu schützen, sondern auch das Bestreben eines modernen Fabrikanten sein soll, bei Einrichtung neuer Betriebe von vornherein diesen Umständen Rechnung zu tragen und sich nicht erst durch die Gewerbebehörde dazu zwingen zu lassen denn viele Einrichtungen sind bei einer Neuanlage zweckmäßiger und billiger herzustellen als durch Änderungen eines ohne Rücksicht darauf errichteten

[1]) Nach Versuchen von Dr. W. Schaposchnikoff und W. Minajeff nimmt mercerisierte Baumwolle selbst nach 1stündigem Einlegen in 40° C. warme Naphtholnatriumlösung bloß um 4 % mehr Naphthol auf, als nicht mercerisierte Faser, färbt sich aber trotzdem bedeutend satter an. Eine merkliche Anziehung der Faser zum Naphthol während der kurzen Dauer der Passage ist demnach nicht anzunehmen.

Baues —, so erscheint es nicht überflüssig, auch über diesen Punkt einige Worte zu sagen.

Da sowohl Naphthol wie auch viele der Basen und Diazokörper Substanzen sind, die einen starken und scharfen Geruch besitzen und teils flüchtig sind, teils als leichter Staub sich rasch in der Luft verbreiten und auf die Schleimhäute der Nase und der Luftwege, die Augen und die Gesichtshaut, besonders wenn diese durch Schweiß feucht ist, einen heftigen Reiz ausüben, muß für eine gute Ventilation des Raumes, den man zweckmäßig von der übrigen Färberei isoliert, gesorgt sein. Derselbe darf auch nicht zu klein gemacht werden, damit diese Dünste sich möglichst verdünnen können.

Für den Winter muß eine genügende Heizung vorhanden sein; ist es Dampfheizung, so hat man für das Kondenswasser gleich Verwendung. Wenn die Trockenstube unmittelbar anschließt, so muß ebenfalls dafür gesorgt sein, daß nicht die in letzterer stets vorhandenen Naphtholdämpfe in den Arbeitsraum gelangen.

Unter solchen Bedingungen wird man selbst im Winter keine Bildung von Wassertropfen an der Decke, die dann, auf das gebeizte Garn fallend, durch Fortspülen des Naphthols weiße Flecken erzeugen, zu befürchten haben. Sollte dies aber doch vorkommen, so muß man über den gefährdeten Stellen leichte Schirme aus Holz oder mit Stoff bespannte Rahmen aufhängen.

Die Fenster sollen so angeordnet sein, daß kein direktes Sonnenlicht hineingelangen kann, da dessen Einwirkung sowohl am gebeizten, wie auch am entwickelten, ungespülten Garne Flecken erzeugt, was sich ebenfalls erreichen läßt, ohne den Raum an Licht und Luft zu schmälern.

Eine solche Anordnung, daß das gebeizte Garn über den Hof in die Trocknerei geschafft werden muß, ist weder für das Garn günstig, das hierbei Naßflecken bekommen kann, noch für die Arbeiter, deren Respirationsorgane durch Staub und Dünste gereizt, gegen die plötzliche Einwirkung der kalten Luft empfindlicher sind, besonders wenn man bedenkt, daß hierbei Temperaturdifferenzen von + 80° bis — 20°, also 100° C. vorkommen können und die in den Hängen meist in leichter Kleidung arbeitenden Leute nun, erhitzt und von Schweiß durchnäßt, ihren Körper der Einwirkung eines eisig kalten Windes aussetzen müssen, und das nicht einmal, sondern vielleicht 20 mal im Tage. Man wird daher sowohl aus hygienischen wie auch aus fabriktechnischen Gründen die Trocknerei in unmittelbare Verbindung mit dem Arbeitsraum zu bringen suchen, sei es nebenan, sei es darüber oder darunter unter Benutzung eines Aufzuges.

Während bei den meisten Personen die Wirkung des Naphtholstaubes sich nur darin äußert, daß er die Nase zum Niesen reizt, wobei auch im Laufe der Zeit eine gewisse Gewöhnung eintritt, kommt es bei manchen vor, daß sofort bläschenartige Ausschläge unter heftigen Fiebererscheinungen im Gesicht und an den Händen auftreten, sobald dieselben nur davon riechen. Ich kannte selbst einen Färbermeister, welcher so empfindlich

war und aus diesem Grunde auch von Ärzten als ein interessanter Fall untersucht wurde. Da wir nicht wissen, von welchen Voraussetzungen diese Empfindlichkeit abhängt, so ist zunächst darauf zu achten, keine Arbeiter in einem solchen Betriebe zu beschäftigen, welche die unvermeidlichen Gerüche und Dünste nicht vertragen.

Auf jeden Fall ist weiter darauf zu sehen, daß die Leute Gelegenheit haben, sich nach beendigter Arbeit in einem dunstfreien Raume gründlich zu waschen und zu reinigen und auch ihre Kleider außerhalb des Arbeitsraumes zu verwahren.

Das Essen im Arbeitsraume und während der Arbeit soll ebenfalls nicht geduldet werden; in jeder ordentlichen Fabrik sollen die Arbeiter einen besonderen Raum zum An- und Auskleiden haben, in welchem sie auch in den Arbeitspausen ihren mitgebrachten Proviant, der ebenfalls nicht in die Betriebsräume gehört, verzehren können.

Erfordert der Betrieb eine Arbeit ohne Unterbrechung, so müssen genügend Leute vorhanden sein, um sich während der Pausen ablösen zu können, so daß z. B. die Passiermaschinen keinen Stillstand zu erfahren brauchen.

Im allgemeinen wirkt die Grundierbrühe nur als Alkali, besonders wenn sie heiß ist, auf die Hände der Arbeiter ein, und zwar sind es hierbei weniger die Finger, deren Haut bei den Färbern meist schon abgehärtet ist, sondern die Handwurzel und besonders die Knöchel.

Obwohl ich selbst Färber kenne, die ohne Beschwerden 5 Stunden lang in der warmen Naphtholbrühe arbeiten konnten, so empfiehlt es sich doch, den Leuten zum Passieren Gummihandschuhe zu geben, und zwar solche mit Stulpen, die den Unterarm schützen; denn kurze Handschuhe sind schlechter wie gar keine, da sie sich beim Passieren leicht mit der Brühe füllen und außerdem gerade die empfindlichste Stelle beim Gelenk nicht schützen. Fingerhandschuhe sind teuer und werden leicht beschädigt; praktischer sind die sogen. Fausthandschuhe, bei denen nur der Daumen separat ist, und die infolgedessen weniger Verbindungsstellen haben. Beim Einkauf sehe man weniger auf recht billigen Preis als auf gute Qualität. Außerdem müssen die Handschuhe in der Größe der Hand des Arbeiters entsprechen; sind sie zu klein, so erschweren sie ihm einerseits das Hantieren, werden stark gespannt und leicht zerrissen. Sind sie aber viel zu groß, so bilden sie an der Innenseite der Handfläche eine Längsfalte, die beim Abwinden am Windstock anliegt und bei der Bewegung leicht abgerissen wird.

Wenn die Leute noch nicht geübt sind, ist auch darauf zu achten, daß es nicht so leicht ist, mit den von der ölhaltigen Brühe schlüpfrigen Handschuhen den Windstock fest und sicher zu halten, und es kann hierbei vorkommen, daß im Momente, wo das Garn straff zusammengedreht ist und der Arbeiter den Griff wechseln will, um nun zurückzuwinden, der Windstock seiner Hand entgleitet und, durch die Fadenspannung getrieben,

dem Manne ins Gesicht schlägt. Ich habe selbst einen solchen Fall gesehen, wo der Stock den Arbeiter an der Wange traf und das Fleisch bis auf den Unterkieferknochen durchschlug.

Sehr häufig kommt es besonders beim Grundieren auf der Terrine von Hand vor, daß etwas von der heißen alkalischen Brühe den Arbeitern in die Augen spritzt; nun fahren die meisten instinktiv mit der Hand, welche aber in dem von Brühe triefenden Handschuh steckt, ins Gesicht, um sich damit das Auge auszuwischen, oder sie versuchen dies mit ihrer Schürze, die ebenfalls mit Brühe durchtränkt ist, zu tun. Bis endlich ein Kollege dem Betreffenden zu Hilfe kommt und ihm einen Handschuh auszieht, hat die Lauge Zeit, auf das Auge zu wirken.

Ich habe daher stets darauf gehalten, bei jedem passierenden Arbeiter ein reines Handtuch und ein Gefäß mit Wasser so zu plazieren, daß er, wenn ihm etwas ins Auge spritzt, sofort imstande ist, dasselbe abzuwischen oder auszuwaschen.

Da beim Arbeiten auf Passiermaschinen die Leute nur mehr das bereits vom Flüssigkeitsüberschusse befreite und auch etwas abgekühlte Garn in die Hände zu nehmen brauchen, sind Handschuhe meist überflüssig.

Was nun die Entwickler betrifft, so wirken diese hauptsächlich als Staub auf die erhitzte Haut intensiv ein; bekanntlich wird in den Farbenfabriken aus diesem Grunde die Fabrikation des Paranitranilins während der heißen Sommermonate ganz eingestellt. Hingegen habe ich bei der Verwendung keine schädlichen Wirkungen in dieser Hinsicht zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Die Entwicklungsbäder sind als kalte, schwachsaure Lösungen der Haut gegenüber von keiner schädlichen Einwirkung, doch kann es immerhin geschehen, daß empfindliche Personen hierdurch leichte Ausschläge bekommen. Solche darf man eben nicht in der entsprechenden Abteilung beschäftigen.

Offene Wunden an den Händen dürfen die Leute beim Passieren auf der Entwicklungsbrühe selbstverständlich nicht haben, nötigenfalls müssen sie dann durch Gummihandschuhe letztere gegen direkte Berührung mit dem Diazobade schützen.

Eine weitere Beobachtung, die auch in diesem Kapitel zu besprechen wäre, ist die folgende: Die grelle und lebhafte Farbe des fertigen Rot strengt die Augen der Leute beim Packen desselben sehr an und namentlich wenn die Räume dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt sind. Man wird daher das Packen bei zerstreutem Tageslicht oder abends bei Lampenlicht vornehmen lassen.

Was die Reinigung der Hände nach dem Färben betrifft, so ist zu bemerken, daß nach dem Arbeiten in der stark alkalischen Grundierbrühe eine schwachsaure Waschung die erschlaffte Haut wieder glättet und kontrahiert. Der Diazokörper läßt sich im freien Zustande leichter zerstören wie der fertige Azofarbstoff, welcher dem Chlorkalk hartnäckig

widersteht und nur durch starke Chlorsodamischungen, die auf der Haut bereits das Gefühl einer zunehmenden Wärme erzeugen, langsam entfärbt wird. Hierauf ist es gut, auch eine schwache Säure anzuwenden und zuletzt die Haut durch etwas Glyzerin wieder geschmeidig zu machen. Bei Einhaltung dieser Vorsicht kann man sich täglich mit Chlorsoda waschen, ohne daß die Haut wund und rissig wird.

Damit können wir diesen Gegenstand verlassen und uns der Besprechung einer zweckmäßigen Färberei-Anlage für Azofarben zuwenden.

5. Anlage einer Färberei für Azofarben.

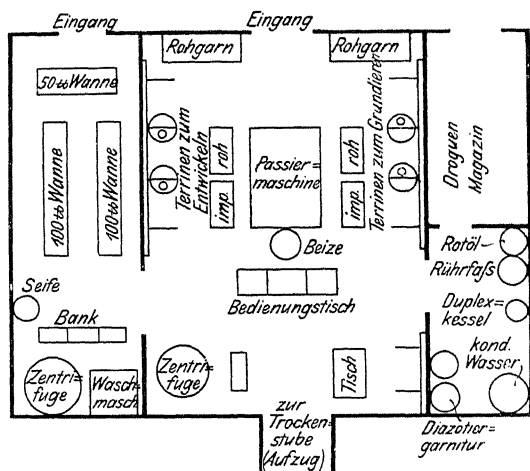



Fig. 2.

Die obenstehende Skizze (Fig. 2) veranschaulicht eine zweckmäßige Art und Weise der Einrichtung eines solchen Betriebes. Zu beiden Seiten des Einganges befinden sich entweder niedrige Bänke (sogen. Pritschen) für das in ausgekochtem und getrocknetem Zustande hereingebrachte, zum Färben bestimmte Rohgarn oder, was noch vorteilhafter ist, wenn man die Färberei genügend mit Garnwagen ausgerüstet hat, es ist dort Platz zur Aufstellung von 2—4 solcher gefüllter Wagen, damit die Arbeiter an der Terrine oder bei der Passiermaschine nicht dadurch aufgehalten sind, daß sie auf Garn zum Weiterarbeiten warten oder es vielleicht gar selbst erst holen müssen.

Bei Handarbeit kann man rechnen, daß ein geübter Mann in einem halben Tag auf der Terrine ca. 250 Pfd. passieren kann. Damit hierbei keine Störung eintritt, ist es gut, wenn jeder Färber einen Gehilfen hat, der ihm das Garn vorbereitet und ausgeschlagen in die Hand gibt, weshalb für jede Terrine ein zweiter Arm zum Herrichten des Garnes vorgesehen ist. Vor den Terrinen befindet sich entweder auch eine

zweiteilige Bank für ungebeiztes und passiertes Garn oder man stellt wieder zwei Garnwagen nebeneinander auf, so daß man, wenn der erste leer geworden ist, sofort einen vollen heranschieben und den zweiten, wenn er gefüllt ist, zur Schleuder fahren kann.

Um eine Fleckenbildung durch Einsaugen der Beize in das Holz zu verhüten, legt man das gebeizte Garn niemals direkt darauf, sondern man bedeckt es zuerst mit einem Tuch (Baumwollstoff oder Jute), das in der Beize getränkt und stark ausgewunden oder geschleudert ist. Die passenden Größen der Terrinen werden noch angegeben, hier soll nur der Gang der Ware im allgemeinen verfolgt werden.

Die Garnwagen wählt man nicht zu groß, ca. 1 m lang und $^3/_4$ bis 1 m hoch.

Will man aber mittelst Passiermaschine arbeiten, so wird diese am besten in die Mitte des Raumes gestellt, und je nachdem die Bedienung von den beiden Längsseiten oder von der Stirnseite erfolgt, stellt man entweder rechts und links je eine zweiteilige Bank oder aber je 2 Wagen auf, während im letzteren Falle ein dreiteiliger Bedienungstisch vor die Maschine kommt.

Da es aber stets vorkommen kann, daß einmal etwas an der Maschine bricht oder eine Störung im Gang der Transmission eintritt, da es ferner nicht selten ist, daß durch langsameres Trocknen die Entwicklung nicht rechtzeitig fertig wird und man einerseits das gebeizte Garn und die fertige Entwicklungsbrühe nicht über Nacht ohne Nachteil aufbewahren kann, es andererseits auch nicht immer möglich ist, den Motor länger laufen zu lassen, so ist es stets ratsam, wenigstens 1—2 Windarme und Terrinen zur aushilfsweisen Entwicklung von Hand in Reserve zu haben, und es soll darauf gesehen werden, daß man unter den Arbeitern auch einige hat, die passieren können.

Um das Garn zum Schleudern in Pakete bringen zu können, hat man einen nicht zu kleinen Tisch von ca. 150 × 100 cm. Für das geschleuderte Garn dient eine Bank oder besser ein Wagen neben der Zentrifuge.

Was die Zentrifuge selbst betrifft, so findet man in vielen Färbereien solche von einem Fassungsraum von ca. 100 Pfd., in welchen man 50 Pfd. in drei Paketen gleichzeitig schleudern kann. Rationeller ist es aber, wenn man für die Azofärberei eine kleinere Zentrifuge mit bloß 50 Pfd. Trommelinhalt, deren Boden und Mantel aus verbleitem oder verzinntem Stahlblech besteht, benutzt. Erfolgt der Antrieb von der Transmission, so ist darauf zu sehen, daß der Riemen immer gut gespannt ist; hat sie einen eigenen Motor, so muß ein Regulator zur Einhaltung einer gleichmäßigen Tourenzahl angebracht sein.

Um dieselbe jederzeit kontrollieren zu können, hat die Firma C. G. Haubold in Chemnitz einen Apparat (Gyrometer) konstruiert, welcher, aus einem rotierenden Quecksilbergefäß mit Schwimmer bestehend, mittelst

Zeiger auf einer Skala die jeweilige Tourenzahl angibt. Die Anordnung eines solchen Gyrometers an einer Zentrifuge mit Dampfmaschine zeigt Fig. 3.

Die geschleuderten Garne können nötigenfalls auf den gegenüber der Zentrifuge angebrachten Windarmen ausgeschlagen und aufgestockt werden („Anschütteln") und dann partienweise in die Trocknerei kommen. Liegt diese ober- oder unterhalb, so hat man für den Garntransport einen Aufzug und vor der Hänge einen entsprechenden Raum mit einigen Windarmen zum Ausschlagen, Anschütteln und Abnehmen der trockenen Garne („Abklanken"), worauf die trockenen, gebeizten Garne, in mit Rädern versehene Kisten oder Korbwagen eingelegt und mit Tüchern bedeckt, wieder in die Färberei zum Entwickeln geschafft werden. Auf die Einrichtung der Trocknerei und die Verwendung von Trockenmaschinen kommen wir in einem späteren Kapitel noch eingehend zurück.

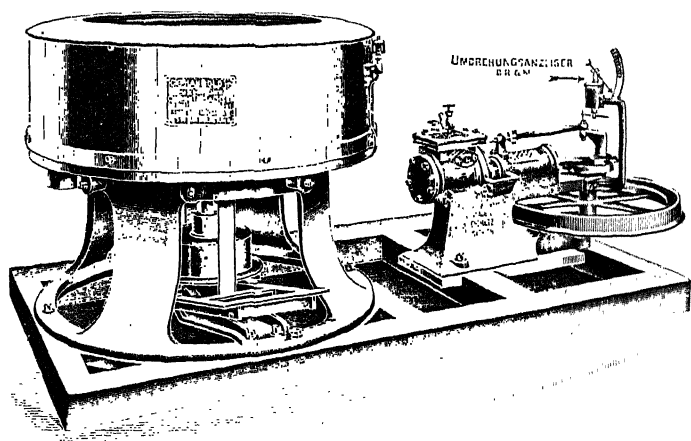



Fig. 3.

Für die Entwicklung gilt dasselbe wie beim Grundieren, es sind dafür entweder wieder Windarme und Terrinen vorhanden oder man benützt dazu die Passiermaschine. Die entwickelten Garne gelangen dann meist ohne nochmaliges Schleudern in die anstoßende Wäscherei.

Es ist nicht zweckmäßig, das Waschen im Färberaum vorzunehmen, da hierbei leicht Wassertropfen auch auf gebeiztes Garn spritzen können; die Seifwannen sollen schon wegen der Dampf- und Nebelbildung im Winter nicht im selben Raume stehen. Sehr rationell ist es, wenn man neben der Waschmaschine gleich eine zweite, größere Schleuder für 100 Pfd. hat, auf welcher man die gewaschenen Garne sofort zentrifugieren kann, ehe man sie zur weiteren Nachbehandlung, die meist in einem Seifen besteht, auf die Wannen nimmt.

Durch das Schleudern erleichtert man den Leuten nicht nur das Aufstocken der gewaschenen Garne, sondern man befreit letztere auch von dem

größten Teile des anhängenden harten Wassers, das sonst im Seifenbade Trübungen verursacht.

Hat man keine Garnwagen in Verwendung, so wird man zweckmäßig vor Waschmaschine und Schleuder eine 3 teilige Bank für ungewaschenes, gewaschenes und geschleudertes Garn aufstellen, damit kein Irrtum in der Behandlung vorkommen kann.

Hat man öfter mit kleineren Partien zu tun, die eine besondere Nachbehandlung erfordern, so wird man außer 2 Wannen für je 100 Pfd. noch eine kleinere Wanne aufstellen.

In dem anschließenden Drogen-Magazin sollen die erforderlichen Materialien, sowie Schalen- und Dezimalwage vorhanden sein. Anstoßend ist eine Art Farbküche zur Bereitung der Lösungen und Ansätze. Außer einem Reservoir für heißes Kondenswasser braucht man 1—2 Dampfventile zum Anschließen von Kochröhren in entsprechender Höhe, um den Inhalt von Fässern von 200—400 l bequem anwärmen zu können.

Um das lästige und zeitraubende Abmessen von größeren Flüssigkeitsmengen zu ersparen, hat man einerseits Bottiche, die auf 10, 20, 50 und 100 l geeicht sind und jederzeit bereit stehen; andererseits hat man in den Standfässern für die Ansätze entweder Marken für die sich täglich wiederholenden Mengen oder man hat für dieselben Stöcke mit einer Skala, welche den Inhalt beim vertikalen Eintauchen des Stockes bis auf den Boden der Gefäße angibt.

Natürlich muß auch Wasserleitung vorhanden sein, so daß man leicht und ohne das Wasser erst einschöpfen zu müssen, jedes Faß an seinem Platz füllen kann.

Sehr angenehm ist es, wenn man auch über einen kleinen doppelwandigen Kupferkessel mit Dampfheizung und Wasserkühlung, sog. Duplexkessel, verfügt; besonders, wenn sich während des Arbeitens zeigt, daß man von irgend einer Lösung zu wenig hat, ist man mit Hilfe eines solchen 20—25 l fassenden Kessels in der Lage, rasch und sicher den gebrauchten Ansatz lösen und abkühlen zu können.

Wo man sich das Rotöl oder die Seife selbst bereitet, wird man auch die erforderliche Apparatur, welche im ersten Falle aus einem Sulfurierfaß mit Rührwerk und einem Waschfaß, im zweiten Falle aus einem Kochfaß mit abnehmbarer Heizschlange besteht, hier aufstellen.

Endlich braucht man für die Bereitung des Entwicklungsbades eine Garnitur, die im allgemeinen aus zwei Fässern und einem Filter bestehen wird.

a) Die Passiermaschinen.

Da die zu speziellen Zwecken bestimmten Einrichtungen noch bei den betreffenden Operationen behandelt werden, scheint es zweckmäßig, hier noch einige Bemerkungen über die Passiermaschinen anzuschließen, welche sowohl zum Grundieren als auch zum Entwickeln dienen können

und, da ihre Anwendung früher hauptsächlich auf die Türkischrotfärbereien beschränkt war, vielen Couleurfärbern nur dem Namen nach bekannt sind.

Während sich die Rotfärberei zuerst am Niederrhein, in der Gegend von Elberfeld-Barmen zur Großindustrie entwickelte, wurden auch die erforderlichen Maschinen zum Ölen und Beizen der Garne zuerst dort von der Firma Wever gebaut und findet deren Prinzip heute noch Anwendung, wenn auch in Deutschland außer den Barmer Maschinen jene der Zittauer Maschinen-Fabrik und der Firma C. G. Haubold in Chemnitz vielfach, besonders in neueren Etablissements in Ost-, Mittel- und Süddeutschland zu finden sind.

Von Maschinen, die ein etwas abweichendes Arbeitsprinzip aufweisen, wären noch die Passiermaschinen von Gebr. Sulzer in Winterthur, sowie jene von Jos. Timmer in Koesfeld zu besprechen, von denen die letztere speziell für Azofärberei sehr geeignet ist.

Die Arbeitsweise der Passiermaschinen der ersten Type ist folgende:

Je 2 Pfd. des zu beizenden Garnes werden von den auf beiden Seiten der Maschine stehenden Arbeitern, von denen jeder gleichzeitig 2 nebeneinander montierte Maschinen bedienen kann, in geordnetem Zustande, d. h. so daß die einzelnen Schneller parallel liegen und nicht gekreuzt oder verwickelt sind, weil sonst beim späteren Abwinden ein Zerreißen stattfindet, auf die Spulen der Maschine gehängt. Es wäre weniger zweckmäßig, die Maschine nur von einem einzigen Arbeiter bedienen zu lassen, da dieser stets von der einen Seite derselben auf die andere gehen muß, wodurch die Pause zwischen 2 Spielen zu groß würde.

Von diesen Spulen sind je 2 kannelliert und sitzen auf einer fest gelagerten Achse mit Antrieb, während die anderen 2 lose auf gekröpften, drehbaren und verschiebbaren Wellen angebracht sind. Um auflegen zu können, müssen die letzteren von Hand so weit hineingezogen werden, daß der Abstand entsprechend kleiner ist wie die Länge der Strähne. Hierauf rückt der Vorarbeiter die Maschine mittelst Riemenverschiebung ein.

Dadurch werden einerseits die fixen Spulen in Rotation versetzt, andererseits aber auch eine im unteren Teile der Maschine gelagerte Steuerwelle, welche nun durch Vermittlung von Kurvenscheiben die Dauer der einzelnen Stadien bestimmt, mitgenommen.

Zunächst senkt sich ein Bügel, der bisher an der fixen Spule fest anlag und somit sich innerhalb der Strähne befindet, herab und zwingt hierdurch das Garn, den mit der Beize gefüllten Trog zu passieren. Ferner senken sich 2 größere Quetschwalzen auf die an der fixen Achse rotierenden Spulen, deren kannellierter Mantel das Garn in seiner Bewegung mitnimmt, während gleichzeitig die Quetschwalzen den Flüssigkeitsüberschuß ausdrücken, so daß beim folgenden Eintauchen frische Beize aufgenommen werden muß.

Hierdurch wird in kürzester Zeit ein intensives Netzen und gründliches Imprägnieren erreicht.

Nach einer gewissen Zeitdauer dieser Behandlung, deren Länge sich durch eine Gliederkette nach Bedarf verlängern oder verkürzen läßt, wird die Rotation

der kannellierten Spulen unterbrochen; der Eintauch-Bügel hebt sich, bis er wieder dicht an der Walze anliegt, und auch die Quetschwalzen werden abgehoben und zurückgezogen. Die schlaff in den Trog hängenden Strähnen werden nun dadurch gespannt und aus der Beize gehoben, daß mit Gewichten belastete Winkelhebel, welche bisher arretiert waren, nun frei werden und die gekröpften Achsen mit den darauf sitzenden Spulen nach außen ziehen, also entfernen und somit das Garn strecken.

Um nun den Flüssigkeitsüberschuß zu entfernen, windet die Maschine die Strähnen aus, wobei die Spulen an der fixen Achse den Windarm ersetzen, während die Spulen an den gekröpften Achsen die Funktion des Windstockes übernehmen. Die gekröpften Wellen werden in langsame Drehung versetzt und winden somit die Strähnen ab, indem sie letztere schraubenförmig zusammendrehen. Die Anzahl der Drehungen muß einerseits der Haspellänge, andererseits der Elastizität des Fadens angepaßt sein, da sonst bei zu starkem Winden Fäden zerrissen werden. Dies kann allerdings auch vorkommen, wenn das Garn nicht ordentlich aufgelegt wurde, indem jene Schneller, die über Kreuz liegen, beim Winden stärker gespannt werden.

Hierauf bleibt die Maschine einige Sekunden stehen, damit die herausgewundene Brühe abtropfen kann, dann machen die Wellen gleichviel Drehungen zurück, wobei die Gewichtshebel wieder die Spulen hinausziehen und die Strähne gespannt erhalten. Da bekanntlich beim Abwinden von Hand zu beiden Seiten der Stelle, die am Windarm auflag, feuchtere Streifen bleiben, muß man das Garn um ca. $^1/_4$ Haspellänge verschieben, so daß diese Streifen nun gegen die Mitte kommen, und dann abermals winden; damit eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit zustande kommt, ist ein dreimaliges Winden mit zweimaligem Wenden dazwischen erforderlich.

Die Maschine erreicht dies in der Weise, daß nach dem Retourwinden die Rotation der kannellierten Spulen für einen Moment eingerückt wird, wodurch die Garnsträhnen ihre Lage ändern und die feuchten Streifen nun auch auf die Mitte der Länge kommen, worauf abermals der Winde-Mechanismus eingerückt und so wie vorher die Strähnen erst zusammengedreht und wieder zurückgedreht werden. In der gleichen Weise folgt nun nochmalige Verschiebung und ein drittes Winden und Zurückdrehen, dann wird der Gewichtshebel auf beiden Seiten wieder gehoben und der Riemenhebel führt den Riemen auf die Leerscheibe, so daß die Maschine still steht.

Der Arbeiter schiebt nun mit der einen Hand die gekröpfte Welle hinein und nimmt mit der anderen die Strähnen ab, wobei er darauf zu achten hat, diese nicht in die Beize hängen zu lassen. Dann wird frisches Garn aufgelegt, die Beize nachgebessert, und ein folgendes Spiel kann beginnen. Wenn nötig, kann man auch mit den bereits passierten Strähnen die Operation nochmals wiederholen.

Die Passiermaschine von C. G. Haubold in Chemnitz.

Der Antrieb der Maschine erfolgt mittelst Riemen auf die Hauptwelle A (Fig. 4 und 5), die meist nicht über 40 Touren pro Minute macht. Von dieser Hauptwelle A aus wird nun zunächst mittelst einer Schnecke S_1 das auf der Steuerwelle E sitzende Schneckenrad S_2 in Drehung versetzt, dann folgt ein festgekeiltes Zahnrad Z_1, das mit dem auf der Welle B frei drehbaren Stirn-

rade Z_2 in Eingriff steht und dieses somit in entgegengesetzter Richtung dreht, während die am Ende der Hauptwelle gleichfalls festgekeilte Riemenscheibe R_1 mittelst eines zwischen den beiden Hälften der Maschine laufenden Riemens zunächst die auf der Welle B ebenfalls lose kleinere Riemenscheibe R_2 und weiter auch noch die auf der Spulenwelle C sitzende lose Riemenscheibe R_3 in derselben Richtung wie A in Rotation versetzt.

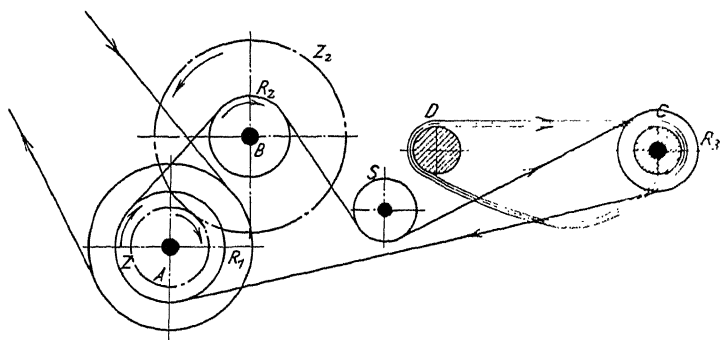
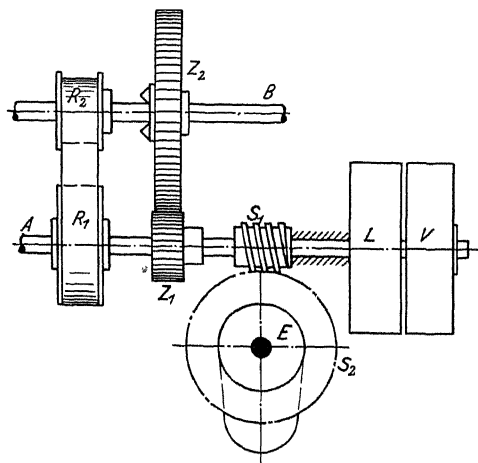



Fig. 4.

Je nachdem man nun mittelst einer in der Skizze nicht ersichtlichen Kupplung entweder das Stirnrad Z_2 oder die Riemenscheibe R_2 mit der Welle B in Verbindung bringt, wird diese Welle sich gegen oder mit A drehen.

Die Welle C dreht auch die an ihren Enden sitzenden kannellierten Spulen C, während die Gegenspulen D vom Garnsträhn mitgenommen werden. Damit der kurze Riemen genügende Spannung hat, ist oben eine Spannrolle S angebracht.

Die Steuerwelle E trägt am Anfang das treibende Schneckenrad S_2, das bei den

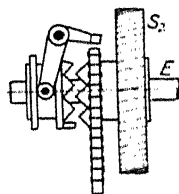



Fig. 5.

Fig. 6.

älteren Maschinen festgekeilt war, während man bei neueren Maschinen meist noch eine Vorrichtung (Fig. 5 und 6) hat, um die Dauer eines Spieles, das auf eine Umdrehung der Steuerwelle beschränkt ist, dadurch verlängern zu können, daß die Steuerwelle, nachdem sie durch die noch zu besprechenden Organe die erste Phase, das Passieren durch den Trog, eingeleitet hat, nun stehen bleibt, indem die Klauenkupplung, welche das Schneckenrad mit der

Steuerwelle verbindet, durch einen Winkelhebel, dessen zweiter Arm auf das mit dem Schneckenrade fest verbundene Kettenrad angedrückt wird, und welchen eine Feder nach außen zieht, nur so lange eingerückt bleibt, als die mit Röllchen verstärkten Kettenglieder darunter durch gehen; wie nun die schwachen Glieder ohne Rollen kommen, deren Anzahl man nach Bedarf größer oder kleiner machen kann, sinkt der zweite Arm des Winkelhebels hinab, wodurch der erste nach links schwingen und die Kupplung ausrücken kann. Hierdurch bleibt die Steuerwelle so lange stehen, bis der schwache Teil der Kette vorbei ist und durch die nun folgenden Röllchen wieder eine Hebung des zweiten Armes und eine Einrückung der Kupplung erfolgt, wodurch nun die Steuerwelle ihre unterbrochene Rotation fortsetzt.

Am entgegengesetzten Ende der Steuerwelle befindet sich eine Kurvenscheibe F, welche das Andrücken und Abheben der Quetschwalzen während des Passierens bewirkt; dann folgt eine zweite Kurvenscheibe G, welche die Drehung der Spulenwelle C beim Passieren und das Weiterrücken des Garnes durch Einrücken einer Kupplung auf der Welle C mit Riemenscheibe R_3 ein- und aus-

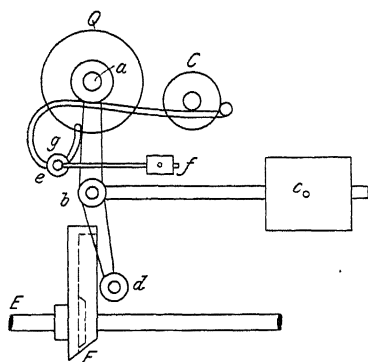
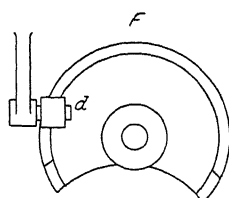
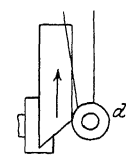



Fig. 7. Fig. 8. Fig. 8a. Stellung bei Beginn des Passierens.

schaltet und endlich ist noch eine dritte Kurvenscheibe J—M vorhanden, welche die Spanngewichte arretiert oder frei gibt und die Welle B nach Bedarf zum Winden oder Rückdrehen vor oder zurück laufen läßt, indem sie entweder die Riemenscheibe R_2 oder das Zahnrad Z_2 einschaltet, sowie endlich nach Schluß der Operation den Absteller auslöst. Wir werden nun die Funktion der einzelnen Kurvenscheiben besprechen.

Die Scheibe F hat einen Rand, der durch einen bogenförmigen Ausschnitt unterbrochen ist. Die Quetschwalzen Q sind mit ihrer gemeinsamen Achse a in einem Winkelhebel gelagert, der um b schwingt und durch ein Gewicht in c die Rolle d gegen den Rand der Scheibe F andrückt, so daß im Momente, in dem der Ausschnitt von F unter die Rolle kommt, nun das Gewicht c die Quetschwalzen Q gegen die kannellierten Garnspulen C anpreßt, wo sie so lange bleiben, als das Passieren durch die Tröge dauert. Die Quetschwalzen haben keinen eigenen Antrieb, sondern sie werden vom Garn mitgenommen (Fig. 7 u. 8).

Die zum Untertauchen des Garnes bestimmten Eisenbügel sitzen mittelst Stellschrauben auf einer kleinen Welle e (Fig. 9); während ein daran befindlicher Gewichtshebel f die Bügel senken will, legt sich der gleichfalls auf Welle e

sitzende Daumen g gegen den starken Hebelarm, welcher das Lager der beiden Quetschwalzen trägt, so daß die Tauchbügel sich erst dann senken können, wenn die Quetschwalzen eingerückt werden, also wenn das Passieren beginnt, und sich wieder heben müssen, wenn die Quetschwalzen zurück gehen und das Auswinden anfängt. Hierbei legt sich der vordere Teil des Bügels dicht an den Umfang der kannellierten Spule an.

Wenn die Maschine richtig montiert ist, muß beim Beginn der ersten Periode, des Passierens, die Rolle d am Beginn des Ausschnittes von F stehen,

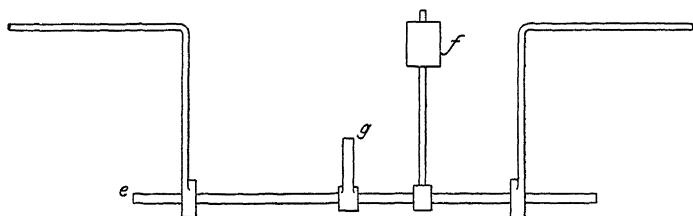



Fig. 9.

so daß sofort Quetschwalzen und Bügel in Aktion treten (Fig. 8a). Ist dies nicht der Fall und beginnen die kannellierten Spulen früher zu laufen, so kann leicht ein Verwirren der Fäden stattfinden. Steht aber die Rolle schon an der Abschrägung, so haben sich die Quetschwalzen bereits genähert und die Bügel sich gesenkt, was das Auflegen der Strähne erschwert.

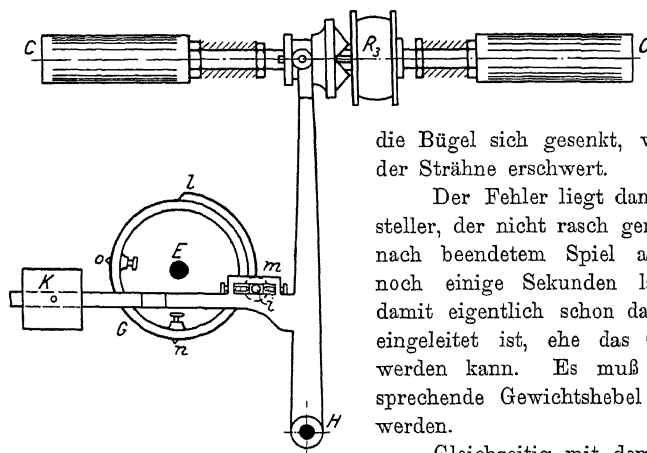



Fig. 10.

Der Fehler liegt dann meist am Ansteller, der nicht rasch genug die Maschine nach beendetem Spiel ausrückt, sondern noch einige Sekunden laufen läßt, und damit eigentlich schon das folgende Spiel eingeleitet ist, ehe das Garn gewechselt werden kann. Es muß dann der entsprechende Gewichtshebel stärker belastet werden.

Gleichzeitig mit dem Eintauchen des Stranges und dem Andrücken der Quetschwalzen muß aber auch die Rotation der kannellierten Garnspulen C (Fig. 10) eingeleitet werden, und zwar erfolgt dies, indem eine 3 zackige Klauenkupplung in die auf Welle C lose rotierende Riemenscheibe R_3 eingreift (letztere hat innen die entsprechenden Zähne).

Diese Kupplung wird durch einen Hebel dirigiert, der, mittelst Gewicht gegen die zweite Kurvenscheibe G angedrückt, lose auf der in der Maschine liegenden Unterwelle H sitzt und von selbst ausrücken will, wenn ihn nicht die Kurve G daran hindert. Diese hat ein erhöhtes Segment l—m, welches unter der mit 2 Schrauben in einem Schlitz verstellbaren Rolle i durchgehend,

die Welle C in konstanter Drehung hält, solange das Passieren dauert, und daher mit dem Ausschnitt der ersten Kurve F übereinstimmen muß. Der übrige Teil des Umfanges enthält 2 Stellschrauben, deren Spitzen n und o ein momentanes Ein- und Ausrücken der Kupplung bewirken und hierdurch das Weiterrücken des Garnes nach jedem Winden ermöglichen.

Zu Beginn der ersten Periode muß die Rolle i am Anfang des Segmentes l—m stehen. Die Segmente m—n, n—o und o—l entsprechen dem 3maligen Abwinden. Der Hebelarm, welcher am Ende das Gewicht K trägt, ist nach vorn abgebogen.

Der Zusammenhang dieser Gruppe von Organen ist aus Figur 10 ersichtlich.

Während die Scheiben F und G nur je eine Funktion hatten, muß nun die dritte Kurvenscheibe gleichzeitig drei Zwecken dienen.

Auf ihrer Rückseite ist ein starkes Bogenstück aufgesetzt, J (Fig. 11), welches die schweren Spannungsgewichte abheben oder freigeben muß.

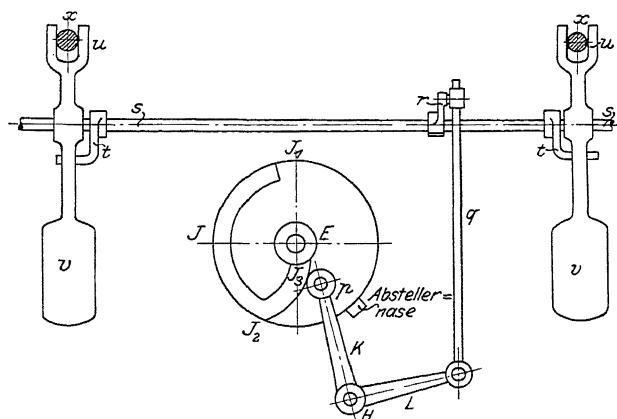



Fig. 11.

Solange die Rolle p am Hebelarm K, der auf der Unterwelle H festgekeilt ist, auf dem Kurvenstück von J_2—J_1 läuft, wird die Welle H in ihrer äußersten Stellung gehalten und zieht durch den an ihrem vorderen Ende sitzenden Arm L und die Stange q den auf der Welle s sitzenden Hebelarm r herab, wodurch die auf dieser Welle befestigten Klauen t die darauf frei drehbaren Gewichtshebel v untergreifen, so daß deren obere Gabelenden u die gekröpften Windwellen x nicht spannen können.

Diese Wellen, welche in den sie treibenden konischen Rädern mittelst Gleitkeil verschiebbar sind, und demnach auch die an ihrem Ende sitzenden Spulen D bleiben in ihrer innersten Lage, in die sie beim Abnehmen und Auflegen geschoben wurden, so daß die Strähnen ohne Spannung gut eintauchen können. Da der Zug in der oberen Hälfte der Strähne wirkt, hängt der untere Teil ganz lose in den Trog, so daß die Brühe allseitig zwischen die einzelnen Fäden eindringen kann. Durch ein Gegengewicht w am äußeren Ende wird das Gewicht des gekröpften Armes ausgeglichen, so daß die Spule in jeder Lage im Gleichgewicht ist (Fig. 12).

Gegen dieses angeschraubte Gewicht w legt sich ein lose aufgeschobener Stellring, der beim Spannen der Gabel u als Anschlag dient. Gleitet dann nach beendetem Passieren die Rolle bei J_1 ab, so fällt durch den Zug der Gewichte v das Hebelwerk in die gezeichnete Stellung, die Klauen t geben die Gewichtshebel v frei, die Gabelenden u schlagen gegen die Stellringe und üben auf die Windwellen x einen Zug nach außen, wodurch das Garn beim Vor- und Rückwärtswinden straff gespannt bleibt, indem die Gewichte sich heben und senken können.

Während der letzten Rückdrehung muß Rolle p schon wieder auf dem Kurvenstück J_3—J_2 emporlaufen, wodurch die Gewichte v arretiert werden, so daß man die Wellen x zum Abnehmen des fertigen und Einhängen von frischem Garn, ohne hierbei den Zug dieser Gewichte überwinden zu müssen, leicht

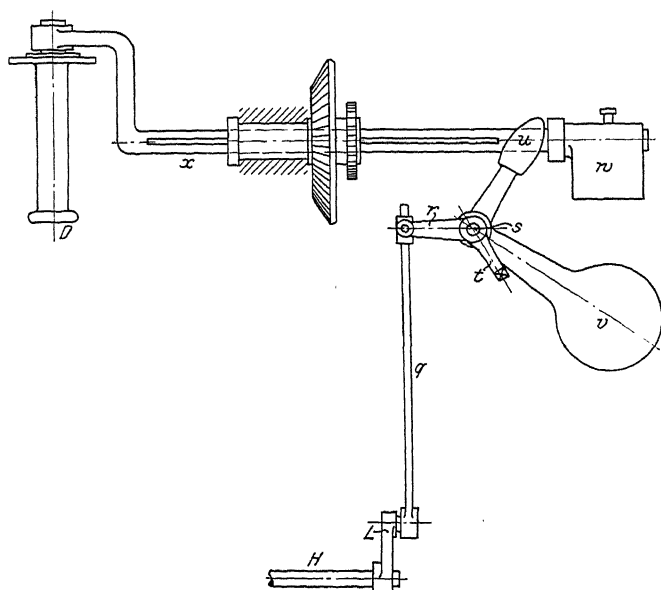



Fig. 12.

hineinschieben kann, in welcher Stellung Wellen und Spulen D dann auch während des folgenden Passierens verbleiben. Mittelst eines stellbaren Kopfes am oberen Ende der Stange q lässt sich deren Länge nach Bedarf korrigieren.

Der Zusammenhang dieser Mechanismen ist aus Fg. 11 und 12 ersichtlich.

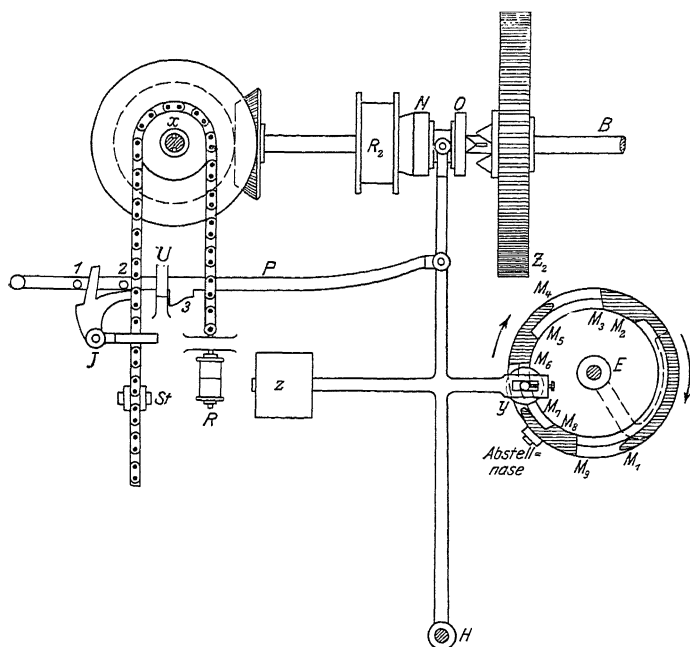
Auf der anderen Seite dieser Kurvenscheibe befindet sich ein vorspringender Rand mit stellenweisen inneren Verstärkungen und Ausschnitten, welche bewirken, daß die Welle B entweder still steht oder aber zum Zwecke des Windens durch die beiden Zahnräder Z_1 und Z_2 vor- resp. durch die Riemenscheibe R_2 zurückgedreht wird (Fig. 13).

Die auf der Rückseite liegende Kurve J ist punktiert eingezeichnet.

Die stellbare Rolle y wird durch ein Gewicht in z von innen gegen den Rand der Scheibe angedrückt, während der Hebel, welcher um die Unterwelle H frei schwingen kann, an seinem oberen Ende eine Gabel trägt, mittelst deren

er entweder nach links die Friktionskupplung N in die entsprechend ausgehöhlte Riemenscheibe R_2 schieben kann (Rückdrehung) oder nach rechts die mit einer Nase versehene Scheibe O gegen das mit 2 Klauen besetzte Stirnrad Z_2 einrückt, wodurch dann das Winden erfolgt.

Unterhalb der Gabel greift dann noch eine Zugstange P ein, welche die Dauer des Windens reguliert und auf die wir noch zurückkommen werden.

Beim Beginn der Arbeit steht M_1 unter der Rolle y, und während sie das Segment von M_1—M_2 durchläuft, sind beide Kupplungen außer Eingriff; die Wellen B und x stehen still, da jetzt das Garn passiert wird. Von M_2 an bis M_3 wird y nach innen und der Hebel nach rechts gezogen; er rückt somit

:. 13.

das Stirnrad Z_2 ein, wodurch die Welle B rotiert und die Windwellen x das Garn zum erstenmal abwinden.

Die Anzahl der Drehungen wäre nun durch die Länge des Segmentes M_2—M_3 fixiert, und man müßte, um bei etwas längerem Haspelumfang nach Bedarf mehr Drehungen geben zu können, die Kurvenscheibe auswechseln, was eine sehr lästige Arbeit wäre.

Um dies zu vermeiden, hat man die bereits erwähnte Zugstange P, welche durch das Einschnappen einer Nase den Hebel, selbst wenn der verstärkte Rand bereits unter der Rolle y vorbei ist und letztere über einem Ausschnitte steht, in seiner rechten Lage festhält und somit das windende Zahnrad so lange im Eingriffe läßt, bis die später zu beschreibende Gliederkette mittelst eines Winkelhebels diese Zugstange auslöst, worauf das Gewicht z den Hebel nach links

zieht. Da die Rolle y im Ausschnitte M_3—M_4 kein Hindernis findet, kann die Gabel nun den Friktionskonus in die Riemenscheibe R_2 drücken; diese dreht jetzt die Welle B in entgegengesetzter Richtung und bewirkt die Rückdrehung der Wellen x, bis der Ausschnitt zu Ende ist und der nun folgende Rand von M_4—M_5 die Rolle y wieder hineinzieht, wodurch die Friktionskupplung durch den auf die Mitte zurückgehenden Hebel gelöst wird.

Während dieses Segment die Rolle führt, findet das Weiterrücken der Strähne auf den Spulen C und D statt, worauf der nächste verstärkte Teil M_5—M_6 das zweite Winden und der Ausschnitt M_6—M_7 die Rückdrehung bewirkt. Von M_7—M_8 erfolgt dann nochmaliges Weiterrücken, durch M_8—M_9 das dritte Winden und durch den Ausschnitt M_9—M_1 das letzte Rückdrehen; dann tritt die am Umfang der Kurvenscheibe angebrachte Abstellernase in Aktion, indem sie den Absteller frei gibt, und die Maschine bleibt stehen.

Um nun die Intensität des Abwindens durch Veränderungen in der Anzahl der Drehungen der Wellen x regulieren zu können, trägt das konische Triebrad der linken Windwelle angegossen ein Kettenrad, über welches eine Gliederkette läuft.

Bei Beginn der Arbeit wird diese Kette so gerichtet, daß der am einen Ende befindliche Pufferring R sich fest gegen einen Anguß am Gestell der Maschine anlegt, während das zweite Ende durch den entsprechend großen Ausschnitt eines Winkelhebels T frei hinabhängt und ihre Länge durch ein zwischen 2 Glieder einschraubbares Stelleisen St nach Bedarf gerichtet werden kann (Fig. 14). Beim Winden wird nun diese Kette von links nach rechts abgerollt, und während der Puffer sinkt, hebt sich das Stelleisen, bis es den Ausschnitt des Hebels T, welcher es nicht durchläßt, erreicht hat. Bei weiterer Hebung der Kette muß der Winkelhebel nach links schwingen, wobei die beiden Arbeitsflächen mit den an der Zugstange P befindlichen Zapfen *1* und *2* in Berührung kommen.

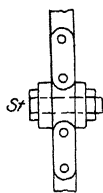



Fig. 14.

Zunächst wird Zapfen *2* gehoben, bis die ebenfalls an P sitzende Nase *3*, welche in einem am Gestell befindlichen Schlitz U festgehalten wurde, nun frei wird und eine Verschiebung von P gestattet.

Durch den auf Zapfen *1* ausgeübten Zug einerseits, die Wirkung des Hebelgewichtes z andererseits gleitet die Zugstange P nach links, und die Rolle y kann in den Ausschnitt treten, wodurch endlich der Hebel nach links schwingen und die Friktionskupplung einschalten kann, damit die Rückdrehung beginnt.

Die Wellen x müssen natürlich genau gleichviel Drehungen in der entgegengesetzten Richtung machen, damit die Spulen wieder parallel stehen. Ein Weiterdrehen ist unmöglich, da die Pufferringe R, welche nun wieder gehoben werden, die Anzahl der Rückdrehungen begrenzen, so daß weitere Drehungen von der Friktionskupplung durch Gleiten derselben ausgeglichen werden müssen.

Dagegen kann es vorkommen, daß die Maschine nicht ganz zurückdreht, was nicht nur das Weiterrücken erschwert, indem dabei oft Schneller über den Rand der Spulen laufen, sondern beim folgenden Winden kann auch leicht ein Zerreißen stattfinden. Der Grund liegt meist in einem schlechten Zustande der Friktionskupplung, welche vielleicht stark geölt wurde und nun nicht greift, oder aber der Riemen, welcher R_2 treiben soll, gleitet und hierdurch macht B zu wenig Touren. Sind aber beide Organe in Ordnung, so bleibt nichts übrig, wie

an der Kurvenscheibe die zu weit voreilenden Ränder M_4, M_7 und M_1 durch vorsichtiges Abfeilen zu korrigieren oder die Scheibe frisch aufzukeilen.

Ein stärkeres Andrücken der Friktionskupplung kann auch durch Verstellen der Rolle y nach rechts erreicht werden.

Wenn dann der Schalthebel beim folgenden Winden wieder nach rechts gezogen wird, nimmt er hierbei auch die Zugstange P mit, wobei die Nase *3* wieder in ihren Schlitz U einschnappt und der Winkelhebel T seine Anfangsstellung zum Winden einnimmt; ist jedoch das letzte Rückwinden erfolgt, so bleibt der Schalthebel in seiner Mittelstellung, wobei die Nase *3* noch nicht in den Schlitz U einschnappen kann, sondern dies geschieht erst wieder, wenn beim nächsten Spiel das Abwinden beginnt.

Der Abstellermechanismus ist relativ sehr einfach (Fig. 15). Während der Riemen auf der außen befindlichen Vollscheibe läuft, will Gewicht *8* den Abstellhebel gegen die innen liegende Leerscheibe hin verschieben, wird aber dadurch gehindert, daß ein am Abstellhebel befestigter Zapfen *6* in einem Ausschnitt *7* der quer durch die Breite der Maschine gehenden Schiene V festgehalten ist und erst frei wird, wenn man entweder rechts die Schiene hebt, so daß Zapfen *6*

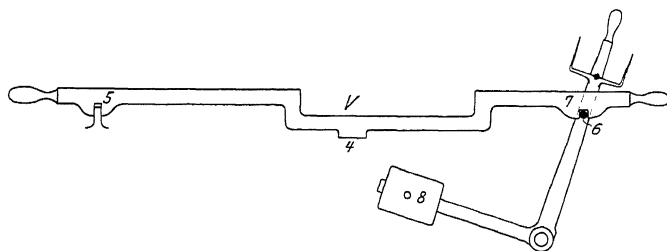



Fig. 15.

unter den Ausschnitt kommt, oder indem man links die dort mit einem Ausschnitt *5* in einer Gabel am Gestell liegende Schiene so weit emporhebt, bis sie sich selbst verschieben kann.

Man ist somit in der Lage, von jeder Seite die Maschine abzustellen. Das Einrücken kann ebenfalls von beiden Seiten stattfinden, indem man die Schiene bei *5* oder den Abstellhebel bei *6* wieder einschnappen läßt.

Wenn das Spiel der Maschine zu Ende ist, kommt die an der letzten Kurvenscheibe befindliche Abstellernase mit dem bei *4* befindlichen Ansatz der Schiene V in Berührung, wodurch letztere rechts gehoben und Zapfen *6* freigegeben wird; der Winkelhebel kann nun dem Gewicht *8* folgen und schiebt den Riemen auf die Leerscheibe.

Wenn dies zu langsam erfolgt, ist meist das Gewicht *8* nicht schwer genug und muß entsprechend erhöht werden, damit ein promptes Anhalten der Maschine stattfindet und nicht gleich wieder die erste Periode eingerückt wird, ehe man das Garn gewechselt hat.

Fig. 16 gibt eine Gesamtansicht der Hauboldschen Passiermaschine.

Die Arbeit mit den Passiermaschinen dieser Type zeigt aber in der Praxis eine Reihe von störenden Erscheinungen, die ihren Grund teils in dem Arbeitsprinzip der Maschinen überhaupt, teils in der konstruktiven

Ausführung haben. Es sind daher von einzelnen Maschinenfabriken auch Versuche zur Verbesserung der Maschinen gemacht worden.

Das plötzliche Ein- und Ausrücken der verschiedenen Klauenkupplungen geht nicht ohne Stöße, die für die ganze Maschine und besonders für die

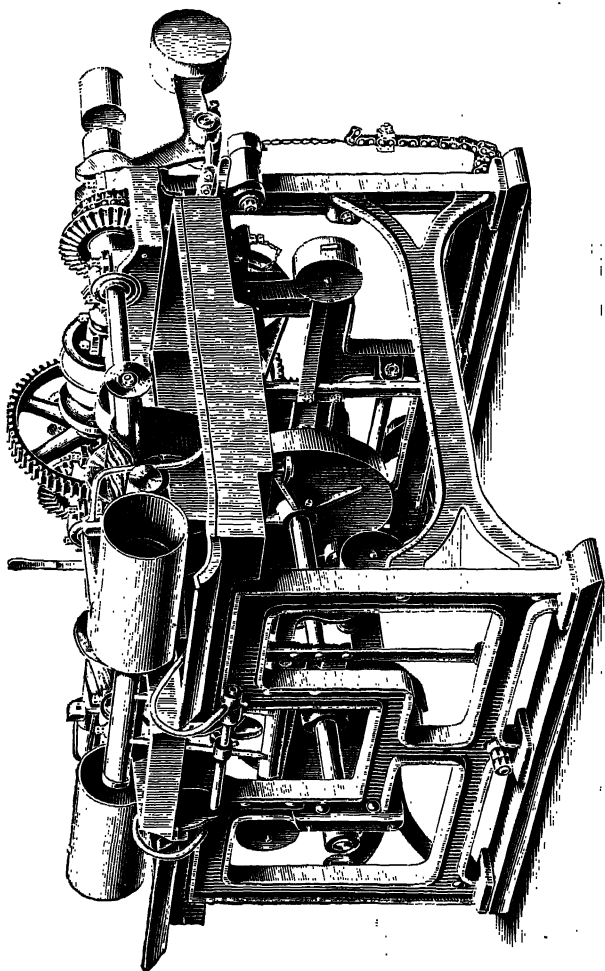



Fig. 16. Passiermaschine von C. G. Haubold in Chemnitz.

konischen Räder, welche die gekröpften Windwellen x treiben, schädlich sind und viele Zahnbrüche verursachen.

Ferner gibt der mittlere Riemen Anlaß zu vielen Betriebsstörungen, indem das Leder durch unvermeidlich darauf spritzende Tropfen der meist stark

alkalischen Brühen glatt, schlüpfrig und weich wird, so daß er sich nicht nur stark dehnt und oft beim Beginn des Rückwindens gleitet oder aber, und was noch lästiger ist, sehr oft von der Scheibe R_1 herabfällt. Die Arbeiter müssen ihn jedesmal wieder auflegen, wobei sie sich natürlich die Hände mit der anhaftenden Riemenschmiere usw. beschmutzen und meist nicht genügend reinigen, so daß sie dann beim Weiterarbeiten das Garn beschmutzen.

Passiermaschine der Zittauer Maschinen-Fabrik.

Um diesen Übelständen abzuhelfen, wurde von der Zittauer Maschinen-Fabrik eine andere Konstruktion ausgearbeitet, bei welcher der Antrieb der Windwellen x durch große Stirnräder erfolgte und überhaupt kein Riemen nötig war.

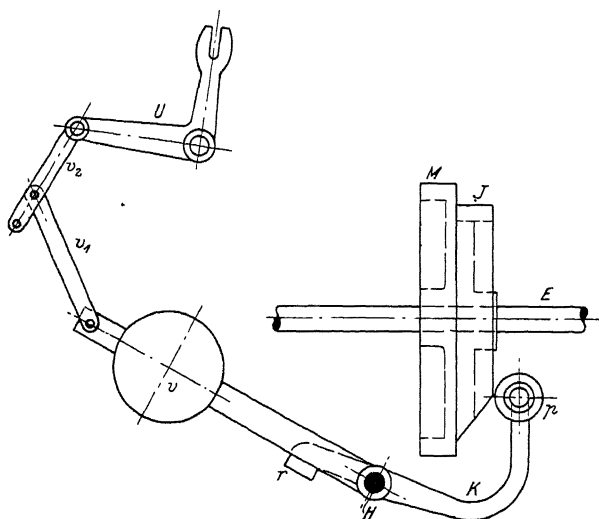



Fig. 17.

Die Praxis ergab aber, daß die neue Konstruktion andererseits auch wieder Nachteile hatte, indem nun der Riemen, welcher früher nachgeben und gleiten konnte, entfiel und bei übermäßiger Beanspruchung jetzt das Garn der nachgiebige Teil sein mußte.

Die Firma hat sich daher wieder der früheren Konstruktion zugewendet und diese zu vervollkommnen gesucht.

Ein Teil, der auch oft Reparaturen erforderte, die Schnecke, welche die Steuerwelle treibt und durch die variablen Widerstände der Kurvenscheiben ebenfalls eine sehr veränderliche Belastung erfährt, wird aus Stahlguß hergestellt.

Damit der Riemen nicht von der Scheibe R_1 fallen kann, erhält diese beidseitig Borde; da die Spannrolle genügenden Spielraum zum Verschieben hat, wird durch die Borde das Aufziehen des Riemens nicht behindert, so daß die Störungen durch Herabfallen desselben nun als behoben gelten können.

Die spannenden Gewichte v sind nicht direkt an einen Arm der Winkelhebel angegossen, sondern mit diesem durch ein Gelenkstück $v_1 v_2$ verbunden, und was noch wichtiger ist, ihre oberen Gabelenden schlagen nicht einfach gegen

einen Stellring am Ende der Wellen x, sondern sie greifen mittelst Schlitz und Zapfen in Kreuzköpfe, die, mit Metallschalen armiert, an den Enden dieser Wellen sitzen, so daß beim Freiwerden der Gewichte anstatt eines Hinausschlagens ein ruhiges Hinausschieben der Wellen erfolgt und der Gang der Maschinen ein bedeutend ruhigerer wird (Fig. 17).

Ein weiterer, gerade für die Zwecke der Azofärberei wesentlicher Vorteil ist der kleinere Fassungsraum des Troges; denn während man in der Türkischrotfärberei meist gern mit größeren Standflotten arbeitet, weil sich dann die Konzentrationen weniger rasch ändern, muß man in der Azofärberei, wo man die restierenden Flotten nicht aufbewahren kann, darauf sehen, mit möglichst wenig Standflotte auszukommen.

Auch in dem Steuerungs-Mechanismus weisen die Zittauer Maschinen einige Unterschiede auf.

Die Bewegung der Führungsbügel wird von dem Quetschwalzenhebel mittelst einer Stellschraube bewirkt, so daß man jene nach Bedarf regulieren kann (Fig. 18).

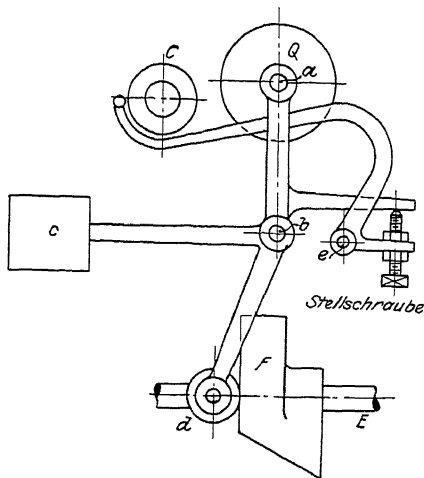
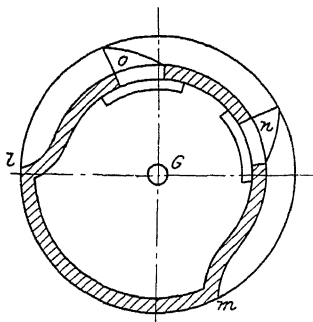



Fig. 18. Fig. 19.

Die zweite Kurvenscheibe G (Fig. 19) hat für das Weiterrücken des Garnes zwischen jedem Winden anstatt der beiden Stellschraubenspitzen richtige Knaggen, die ein ruhigeres und sicheres Einrücken der Kupplung zum Antrieb der Walzen C vermitteln.

Die Spanngewichte werden von der Kurve J betätigt, indem dieselbe durch Hebel K und Rolle p auf die hier quer gelagerte Unterwelle H wirkt, welche die Klauen r trägt und mit diesen die Gewichte v aufhebt oder wieder freigibt. Da Rolle p von J nicht plötzlich abspringt, sondern auf der schrägen Fläche hinabläuft, wird das Nachlassen der Gewichte auch allmählich und nicht durch ein plötzliches Hinabfallen erreicht. Das Garn kann sich der wachsenden Spannung anpassen und es finden weniger Fadenbrüche statt (Fig. 17).

Kurve M stimmt in der Anordnung der inneren Knaggen mit der bereits beschriebenen Form überein.

Dagegen wird der Absteller nicht von einer Kurvenscheibe, sondern direkt vom Schneckenrad bewegt, indem ein daran sitzender Stift *9* an den stellbaren Anschlag *10* des Hebels *11* stößt, so daß dieser nach links schwingt, wodurch das auf Nase *16* liegende Ende des Gewichtshebels *8* hinabfällt, bis es auf Nase *13* stößt. Hebel *8* zieht hierbei mittelst Klaue *14* den Abstellerhebel *15* nach links und schiebt den Riemen auf die Leerscheibe.

Fig. 20.

Mittelst Stange *V* kann man die Maschine auch von der anderen Seite jederzeit aus- und einrücken, da ja die Klaue *14* ein früheres Abstellen nicht hindert. Beim Einrücken wird *8* wieder gehoben, bis es auf Nase *16* einschnappt und liegen bleibt.

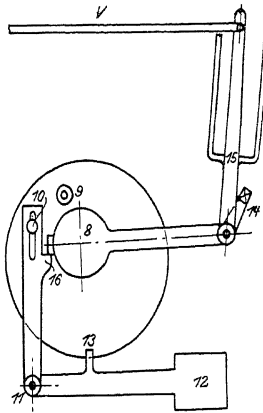
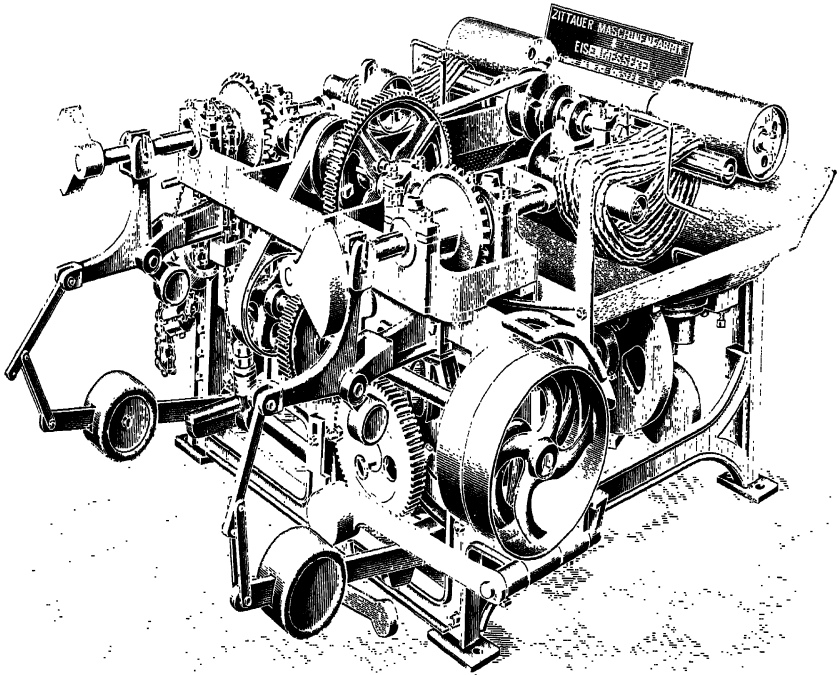



Fig. 21.

Fig. 21 gibt eine Gesamtansicht der Maschine.

Da es aber trotz aller konstruktiven Verbesserungen nicht möglich ist, ein Zerreißen oder Abdrehen von Fäden bei unordentlicher Bedienung

oder übermäßigem Winden, z. B. wenn die Haspellänge einer Garnsorte etwas kürzer ist und nicht die regulierende Gliederkette entsprechend eingestellt wird, zu verhüten und andererseits weiche offene Schußgarne mit schwacher Drehung auch beim normalen Winden schon gedehnt werden, versuchten einzelne Fabriken vom Winden ganz abzugehen und den Flüssigkeitsüberschuß bloß abzuquetschen. In diese Kategorie gehört die:

Passiermaschine von Gebr. Sulzer in Winterthur.

Bei derselben ist der Winde-Mechanismus überhaupt ganz weggelassen und die Strähne werden nur unter Mitwirkung von Quetschwalzen passiert, wobei naturgemäß auch nur ein Teil der überschüssigen Brühe ausgequetscht

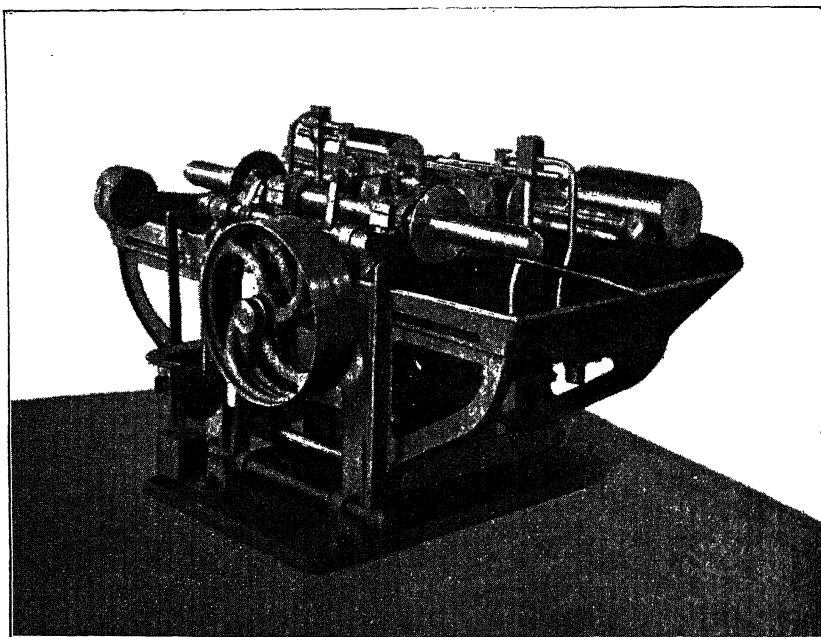



Fig. 22. Passiermaschine von Gebr. Sulzer, Winterthur.

wird und erst ein folgendes Schleudern den Gehalt des Garnes auf die richtige Menge herabsetzen muß. Diese Maschinen, welche in Türkischrotfärbereien sehr gut arbeiten, da sie ruhig und ohne Stöße wirken und kein Garn dehnen oder zerreißen, sind für die Azofärberei ebenfalls weniger passend, weil sie einerseits auch große Tröge haben und viel Standflotte brauchen, andererseits aber auch der Bedarf an Nachbesserung ein größerer ist, selbst wenn man die Schleuderbrühe zurückgewinnt, wie dies in der Türkischrotfärberei ja leicht ausführbar ist, beim Arbeiten mit zersetzlichen Azokörpern aber nicht ohne Verluste geht.

Von einer Besprechung der mechanischen Details dieser Maschine glaube ich daher hier absehen zu können; die Gesamt-Anordnung ist aus obiger Abbildung ersichtlich (Fig. 22).

Passiermaschine von Jos. Timmer in Koesfeld.

Eine Maschine, die insofern der Sulzerschen ähnlich ist, als sie auch nicht windet, ist die von Jos. Timmer in Koesfeld (Fig. 23). Da sie sich besonders in Norddeutschland und Holland an vielen Orten eingeführt hat und sowohl wegen der einfachen Konstruktion und ihres im Vergleich mit den abwindenden Maschinen nur halb so hohen Preises auch für kleinere Betriebe eignet, halte ich hier eine ausführlichere Besprechung für zweckmäßig.

Von der mit Voll- und Leerscheibe versehenen Antriebswelle wird mittelst Zahnräder-Übersetzung Z_1 Z_2 Z_3 (Fig. 24) die erste Spulenwelle A in konstante Drehung versetzt, und es kann die Maschine 50—60 Touren machen, wobei die Spulen A ca. halb so rasch gehen. Diese Spulen sind mit starken Kautschukmänteln versehen und wirken als Quetschwalzen; sie sind am Gestell der Maschine fest gelagert, und ihre Welle trägt in der Mitte ein starkes Zahnrad Z_4, das mit einem gleichen Rade Z_5 auf der in einem verschiebbaren

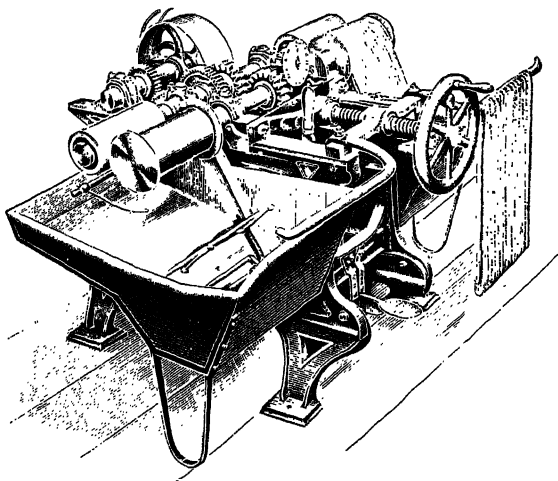



Fig. 23. Passiermaschine von J. Timmer in Koesfeld.

Schlitten gelagerten zweiten Spulenwelle B dann in Eingriff kommt, wenn der Schlitten mittelst Griffrad, Schraubenspindel und starker Wagenfeder dagegen geschoben wird. Je nachdem man hierbei den Druck mehr oder weniger stark anwendet, kann man die Intensität des Ausquetschens regulieren.

Die Spulen B sind aus Metall mit Rand an beiden Seiten und dienen zur Aufnahme des Garnes, welches sich leicht auflegen läßt, wenn man durch Zurückziehen des Schlittens den Zahnräder-Eingriff Z_4 Z_5 aufgehoben und B stillgestellt hat.

Als zweiten rotierenden Garnträger hatte die Maschine früher kannellierte Holzwalzen, die am Ende eines Hebelarmes D verstellbar gelagert waren, während die neuesten Maschinen an dieser Stelle Haspen C, je 2 metallene Armkreuze mit starken Speichen, haben, wodurch die Brühe besser in das Garn eindringen kann.

Das Garn wird bei horizontaler Stellung dieser Arme auf die Walzen B und Haspen C aufgelegt, worauf man die Arretierung löst und die Arme D in

die Tröge sinken läßt, indem man gleichzeitig die Räder Z_4 und Z_5 in Eingriff bringt. Nun beginnen die Walzen B zu rotieren und das Garn wird durch die Tröge passiert und zwischen den leicht angedrückten Walzen A und B stets ausgedrückt.

Die Anzahl der Touren kann durch ein auf der Welle B angebrachtes Zählwerk mit Zeiger oder mit Glocke kontrolliert werden; ist die Imprägnierung genügend erfolgt, so hebt man mit Hilfe einer noch zu besprechenden Vorrichtung die Hebel D in beiden Trögen empor, wobei sie durch eine einschnappende Feder arretiert werden.

Fig. 24.

Wenn man nun durch Anziehen des Griffrades die Walzenpression verstärkt, kann man die Strähnen von der überschüssigen Brühe befreien, wobei der Überschuß sofort in die Tröge zurückfließt.

Ist das Ausquetschen beendet, so zieht man den Schlitten zurück, bis die Zahnräder außer Eingriff kommen, also die Spulen B stehen bleiben und gleichzeitig die beiden Rollen B und C so nahe sind, daß man die locker gewordenen Strähnen leicht abnehmen und durch frisches Garn ersetzen kann.

Nun rückt man den Schlitten wieder ein, senkt die Hebel D hinab und wiederholt das Spiel mit dem frisch aufgelegten Garn in gleicher Weise.

Da die Maschine von der Stirnseite bedient wird, so kann selbst ein Arbeiter allein damit beizen, sofern man nicht auf das Maximum der Leistung reflektiert, wobei dann auch noch ein Gehilfe nötig ist.

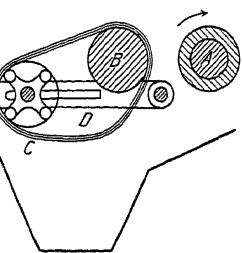
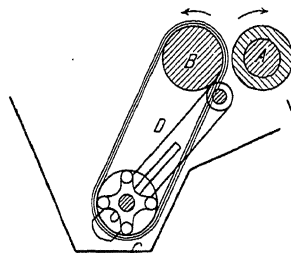
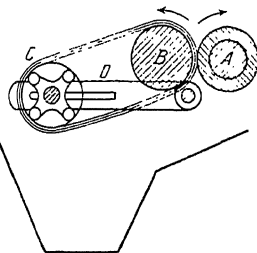



Fig. 24a. Stellung beim Abnehmen und Auflegen. Fig. 24b. Stellung beim Passieren. Fig. 24c. Stellung beim Ausquetschen.

Bei schwer netzenden Garnen kann man auch nach der Passage ausquetschen und dann nochmals einsenken, etwas kürzer laufen lassen und fertig quetschen.

Die Tröge bestehen aus verbleitem Holz, und man kann das Volumen der Standflotte bis 15 l reduzieren, was ein großer Vorteil ist, besonders wenn man kleine Partien zu färben hat und die Restanten der Standflotten jedesmal wegschütten muß.

Das Prinzip der Maschine ist aus obigen Skizzen (Fig. 24 a, b, c) ersichtlich.

Haspel C muß auf den Hebel D entsprechend der Länge der zu behandelnden Garnsträhnen eingestellt werden, da bei zu großer Distanz die Strähnen beim Passieren zu stark gespannt sind, wodurch das Eindringen der Brühe zwischen die Fäden und das Netzen erschwert wird, so daß man beim Entwickeln Streifen bekommen kann; andererseits darf man aber auch das Garn nicht zu locker gehen lassen, weil dann leicht Fäden und Schneller über den Rand der Walze B und des Haspels hinausgleiten und sich umwickeln oder auch an der Führungs-

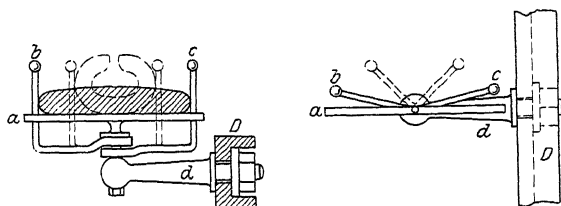
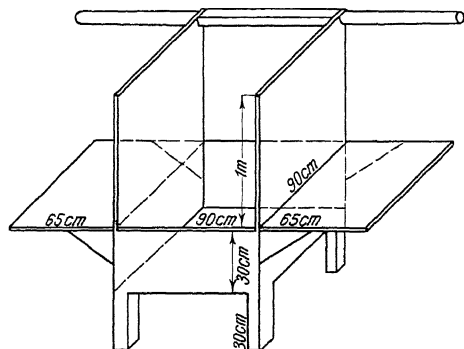



Fig. 25.

gabel hängen bleiben können und zerrissen werden. Die Einstellung der Haspeln läßt sich rasch vornehmen, wenn man nur darauf achtet, daß die Maschine stets nach der Arbeit sauber geputzt und durch öfteres Lockern der Schrauben ein Einrosten derselben verhütet wird.

Zwischen Haspel C und Walze B sitzen auf den Hebeln D ferner noch die Garnführungsgabeln G, welche nach Bedarf ebenfalls verstellbar sind und am besten möglichst dicht an die Haspeln gerückt werden. Sie bestehen aus der Säule d, auf welcher mittelst Vierkant der T-förmige Metallstab a aufgeschraubt ist, welcher gleichzeitig die Achse für die beiden gebogenen Arme b und c bildet, wobei man die Schraube bei a so stark anzieht, daß sich diese Arme nicht zu schwer verstellen lassen. Während der Stab a dem Garnsträhn als Unterlage dient, halten die Arme denselben seitlich in seiner Bahn und gestatten auch durch Näherstellen, den Strähn zusammenzudrängen (Fig. 25).

Fig. 26.

Damit man das aufzulegende Garn schon vorher ausschlagen und richten kann, habe ich einen **Bedienungstisch** konstruiert, dessen Einrichtung aus nebenstehender Skizze (Fig. 26) ersichtlich ist. Derselbe ist so dimensioniert, daß er gerade vor die Maschine paßt.

In der Mitte ist ein Kasten mit 2 hohen Seitenwänden, in den von der Rückseite das zu behandelnde Garn gebracht wird, während der Arbeiter an der Maschine von vorn je 2 Pfd. herausnimmt und an dem oben angebrachten Arm ausschlagen und ordnen kann, um es dann mit gerade

und parallel liegenden Schnellern in möglichst gleichmäßig dünner Schicht auf die Walze B und Haspel C zu legen.

Für das fertig passierte, abgenommene Garn sind zu beiden Seiten der Kastenwände Tischplatten angebracht, auf denen die Strähne eventuell auch zum Schleudern in Tücher eingeschlagen werden können. Besonders in Färbereien, wo es an Raum mangelt und man nicht auf das Wagensystem eingerichtet ist, tut ein solcher Bedienungstisch gute Dienste.

Die neuesten Maschinen haben zwar auch vor den Trögen selbst eiserne Arme, aber dieselben liegen dem Arbeiter nicht so bequem und das Garn wird leicht von den Trögen aus bespritzt, so daß ich die Arme am Tisch vorziehe. Beim Passieren stehen die Arme der Führungsgabel in ihrer weitesten Stellung.

Um nun für das Ausquetschen die Haspeln leicht emporheben zu können, ist folgende Einrichtung getroffen (Fig. 24 und 27): Das Transporteurrad Z_2 treibt eine auf seiner Achse sitzende kleine Riemenscheibe r, welche mittelst eines lockeren Riemens die zweite Scheibe S nur dann mitnehmen kann, wenn man den um n schwingenden Tritthebel bei o mit dem Fuße hinabdrückt, wodurch die am oberen Ende sitzende Rolle p den Riemen spannt. Läßt man mit dem Druck nach, so zieht eine Feder q Rolle und Tritthebel zurück und S bleibt stehen.

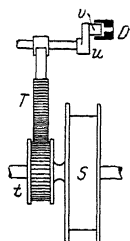



Fig. 27.

Hierbei schnappt die an einem federnden Hebelarm befindliche Nase m in den Ausschnitt eines am Kranz der Scheibe S befestigten Segmentes und hält die Scheibe S so lange in dieser Stellung fest, als man nicht die Nase m zurückzieht.

Diese Scheibe S steht aber in Verbindung mit einem kleinen Getriebe t, welches in die Zähne eines Segmentes T eingreift und letzteres hebt, bis dessen Verzahnung zu Ende ist. Dieses Segment T ist an einer Welle festgekeilt, welche beiderseits durch die Trogwand geht und dort kurze, gebogene Kurbelarme u trägt, deren mit Rollen v versehene Zapfen in die Nut der Hebel D eingreifen und letztere heben, wenn das Segment nach vorn gedreht wird.

Wenn man dann wieder die Nase m auslöst, wirkt das Gewicht der Hebel D auf die Kurbeln und drückt beim Hinabsinken diese und somit auch Segment T in die Anfangsstellung zurück, wobei Zahnrad t und Scheibe S sich mitdrehen können, da der lockere Riemen kein Hindernis bietet. Die untere Lage wird auch durch ein Einschnappen von m in eine zweite Nut fixiert.

Da beim Ausquetschen der Druck auf die Randschneller nur wenig oder gar nicht wirkt, muß man, um auch diese vom Überschusse zu befreien, die Garnsträhne nach der Mitte zusammendrängen, indem man die Arme b und c nach innen dreht. Hierbei sollen sich die Ränder umlegen, so daß beim folgenden Quetschen ein Egalisieren stattfindet, was man aber auf diese Weise nicht ganz sicher erreicht.

Besser ist es in diesem Falle schon, wenn der Arbeiter mit der Hand nachhilft, was ja leicht ist, da die ausgequetschten Strähne fast nichts abgeben.

Die neuesten Maschinen haben außerdem noch eine zweite Garnführung direkt unter den Quetschwalzen, um die Strähne beim Passieren in Ordnung zu halten. Obwohl ich selbst noch keine Gelegenheit hatte, eine Maschine mit der

zweiten Führung in Betrieb zu sehen, ist deren Anwendung als weitere Erleichterung der Arbeit und Verbesserung zu betrachten.

Da die Maschine nicht windet, so gestattet sie die Behandlung von ganz weichen und offenen Schuß- und Abfallgarnen, die auf windenden Maschinen nicht mehr passiert werden konnten.

Unter Benutzung der beschriebenen Arbeitsweise kann ein Mann an einer Seite der Maschine in 4 Betriebsstunden 200 Pfd. einmal passieren und ausquetschen; stellt man 2 Leute dazu, so liefern sie in dieser Zeit ca. 500 Pfd., während man, wenn bloß ein Mann beide Seiten zu bedienen hat, relativ mehr Zeit durch das Abnehmen und Auflegen auf beiden Seiten verliert und dann je nach Fleiß und Geschicklichkeit des Arbeiters nur 300—350 Pfd. erzielt.

Ich habe es nun durch einige weitere Verbesserungen in der Konstruktion und Arbeitsweise erreicht, daß die Maschine in knapp 5 Std., wovon die zur Bereitung der Beize nötige Zeit von ca. $^1/_2$ Std. abgeht, bei Bedienung durch 2 Arbeiter, von denen der zweite als Gehilfe nur auf seiner Seite abnehmen, auflegen und nachbessern muß, während der erste außer der Bedienung seiner Seite noch das Ein- und Ausrücken der Maschine zu besorgen hat, 1000 Pfd. Garn, selbst wenn es schwer netzendes Rohgarn ist, fehlerlos fertig stellt.

Damit man diesen Effekt erreichen kann, muß zu den am meisten beanspruchten Teilen der Maschine das beste Material verwendet werden. Da es dabei nicht zu vermeiden ist, daß beim Einrücken der Walzen B die Zähne des Rades Z_5 gegen jene von Z_4 stoßen, so müssen beide Räder aus Stahlguß hergestellt sein, sonst brechen leicht Zähne aus.

Das Triebrad t erhält zwei Randscheiben und wird ebenso wie das eingreifende Segment T aus Stahl- oder Temperguß hergestellt.

Die Hebel D, welche gewöhnlich aus Guß sind, nimmt man dann am besten aus Schmiedeeisen, damit sie nicht brechen.

Wenn auch diese Maßregeln bei normalem Betriebe nicht notwendig sind, so kann ich doch jedem Fabrikanten, der sich zur Anschaffung einer solchen Maschine entschlossen hat, nur empfehlen, dieselbe mit den oben erwähnten Verbesserungen ausrüsten zu lassen, da der nur wenig höhere Preis durch die qualitativ und quantitativ bessere und höhere Leistung weitaus kompensiert ist.

Eine spezielle Einrichtung zum Kühlen und Filtrieren der Standflotten beim Betriebe werde ich bei den Vorschriften zum Färben von Bordeaux mit Naphthylamin näher besprechen.

Während es mir nicht möglich war, den Entwicklungsgang der Konstruktion der windenden Passiermaschinen zu verfolgen, da die betreffenden Maschinen wohl schon längst den Weg des alten Eisens gegangen sind, war ich in der Lage, die erste Form der Timmerschen Maschine zu sehen, und zwar befand sich dieselbe in der Färberei der Firma Ellering & Zach in Koesfeld im Jahre 1896. Wie aus der Skizze (Fig. 28 und 29) ersichtlich, war die hölzerne Garnwalze B nur einseitig gelagert. Der rückwärtige Zapfen war frei und wurde nur beim Ausquetschen durch eine Falle i gegen das Vorbiegen gehalten.

Die Quetschwalze A hatte beiderseits Lager, die mittelst Exzenter e_1 und e_2 auf Führungsschienen gegen B angedrückt werden konnten, indem man die Exzenterwelle e mittelst der mit einem Griffrad versehenen Schraubenspindel g durch Vermittlung des Kurbelarmes f nach links drehte.

Der Antrieb der Walzen A und B erfolgte durch Riemen von einer unterhalb befindlichen breiten Scheibe R.

Die Führungswalze C war ebenfalls nur einseitig am Ende eines Kurbelarmes h gelagert und konnte durch den angebrachten Handgriff in den Trog

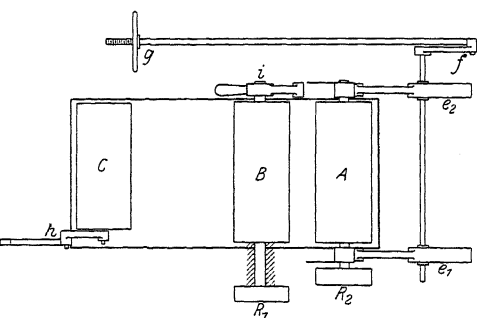
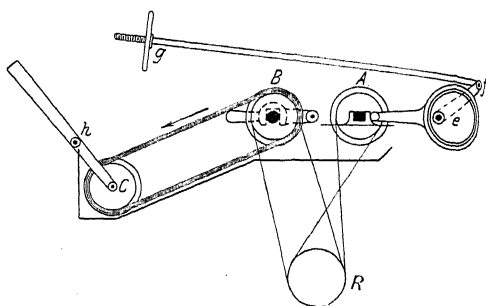



Fig. 28. Fig. 29.
Erste Form der Timmerschen Passiermaschine.

eingesenkt oder ausgehoben werden. Zum Zwecke des Ausquetschens mußten die Strähne von Hand nach der Mitte zusammengedrängt werden, da noch keine Führungsgabel vorhanden war.

Trotz der also noch sehr primitiven Konstruktion arbeitete die Maschine recht gut, um so mehr, als das auf derselben ausgequetsche Garn ohne Schleudern getrocknet wurde. 2 Pfd. trocken = 845 g wogen ausgequetscht 1462 g, enthielten also 617 g Beize und geschleudert 1380 resp. 535 g Beize. Passieren und Quetschen dauerte je $^1/_2$ Minute. Dagegen war die Manipulation beim Auflegen usw. langwieriger wie bei den neuesten Maschinen dieser Firma.

III. Die Grundierung.

(Naphtholierung.)

Das zu färbende Garn wird in trockenem Zustande roh oder besser nach entsprechender Vorbereitung, alkalisch abgekocht oder gebleicht in der Lösung von Naphthol in Natronlauge, welche mit Türkischrotöl und unter Umständen auch anderen Zusätzen vermischt ist, imprägniert, wobei man, um ein leichteres und rascheres Netzen zu erzielen, die Brühe warm bezw. heiß anwendet.

Arbeitet man mit unausgekochtem Rohgarn, hat man aber nicht zu vergessen, daß die Brühe um so schmutziger wird, je heißer sie ist, indem dann das Alkali wie eine Kochbrühe auf das Garn einwirkt.

Die Grundierung kann auf 2 Arten geschehen: von Hand auf der Terrine oder auf der Passiermaschine. Bei einer Tagesproduktion unter 200—250 Pfd. genügt die Handarbeit, während man bei Partien von 500 Pfd. und darüber mit der Maschine billiger arbeitet.

I. Grundieren von Hand.

Man benutzt dazu eine hölzerne Terrine, deren exzentrisch angebrachter Sumpf ca. 15 l enthält, und stellt sie so auf, daß der Arbeiter den Sumpf nicht unter dem Windarm, sondern vor demselben bequem zur

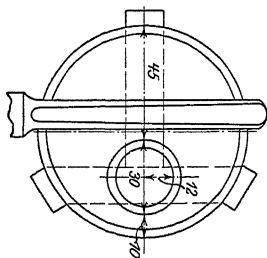
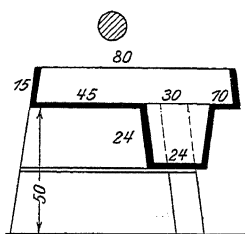



Fig. 30a. Fig. 30b.

Hand hat, während die Schüssel groß genug ist, um beim Abwinden alle herauskommende Brühe aufzufangen. Ferner sollen die 3 Füße so angebracht sein, daß keiner vor dem Sumpf steht, weil er dort stören würde. Zweckmäßig kann man sich an folgende bewährten Dimensionen halten (Fig. 30): Der Sumpf wird mit 12 l Brühe gefüllt, wofür man sich eine Marke anbringt.

Die vorrätige Beize steht in einem kleinen Bottich oder Kübel neben der Terrine; zum Nachbessern hat man ein Blechmaß von entsprechender Größe mit hakenförmig gebogenem Griff, welches am Rande desselben hängen kann.

Der Arbeiter, welcher am besten mit Gummi-Stulphandschuhen ausgerüstet ist, passiert das Garn zweipfündig durch. Ich will gleich bei dieser Gelegenheit bemerken, daß man, besonders in Fabrikfärbereien, wo man das Garn ja nach Belieben einteilen und fitzen kann, eine nicht zu verachtende Erhöhung der Produktion bei gleicher Arbeitsdauer und fast nicht größerem Materialienverbrauch (indem man dann schärfer abwinden kann und weniger Schleuderbrühe verloren gehen läßt) dadurch erzielen kann, daß man anstatt 2 Pfd. um $^1/_4$—$^1/_2$ Pfd. mehr passiert, doch gehören geschickte Arbeiter dazu. Die Hantierung ist je nach der Garnqualität verschieden.

Hartgedrehte Garne und Zwirne werden gut durchgenommen, 2mal mäßig scharf abgewunden und auf eine trockene Unterlage oder ein mit Grundierbrühe getränktes und ausgewundenes Tuch gelegt.

Man bessert 700—750 ccm Brühe nach und arbeitet in derselben Weise weiter, bis 50 oder 100 Pfd. durch sind; dann setzt man den Stoß um und passiert das Garn nochmals in derselben Reihenfolge, diesmal aber ohne Nachbesserung, durch, windet 3mal möglichst scharf ab und kann nun entweder egal winden oder schleudern.

Im ersteren Falle, wenn man keine Schleuder hat, übernimmt ein zweiter Arbeiter, der aber keine Handschuhe braucht, das Garn und windet es unter jedesmaligem Ausschlagen 6—8mal leicht und egal.

Im letzteren Falle kann man entweder das Garn direkt in die Schleuder einlegen, namentlich wenn dieselbe nur zu diesem Zwecke dient und mit einer verbleiten oder verzinnten Trommel versehen ist. Hat sie aber eine Kupfertrommel und dient sie auch zu anderen Zwecken, so ist es besser, das Garn hierfür in Schleudertücher aus Baumwoll- oder Jutestoff, den man vorher mit etwas Grundierbrühe genetzt und ausgewunden hat, einzuschlagen; wenn das Garn nicht zu scharf abgewunden war und in der Schleuder noch genug Brühe abgibt, kann das vorherige Netzen dieser Tücher auch unterbleiben.

Zweckmäßig verteilt man 50 Pfd. auf 3 Pakete, wofür die Tücher 120 × 150 cm groß sein sollen. Drei solcher Pakete werden dann in die vorher gereinigte und ausgetrocknete Trommel einer 100 Pfd. fassenden Zentrifuge gleichmäßig eingelegt. Bei kleineren Zentrifugen muß man auch die Pakete entsprechend kleiner machen, z. B. nur 10—12 Pfd. pro Paket, und bloß 2 Pakete in die Trommel nehmen. Man läßt 10 Minuten lang laufen, wobei man die Zentrifuge zudeckt, damit nicht zu viel Dampf und Luft durchgesaugt wird. Noch schädlicher wären Chlor- und Säure-Dämpfe, wie sie in Bleichereien und beim Färben von Anilinschwarz auftreten.

Die ablaufende Brühe, welche sich durch das Zerstäuben zwischen Trommel und Mantel oxydiert und die ganze Schleuder ausgewaschen hat, läßt man meist weglaufen, da sie ein stumpferes Rot gibt. Nur dann, wenn man eine verbleite, verzinnte oder mit Hartgummi ausgekleidete Schleuder bloß für die Beize hat, kann man sie auffangen und in Mischung mit frischer Beize wieder verwenden, sonst nimmt man sie höchstens zum Tränken der Schleudertücher und Unterlagen oder der Trockenstöcke.

Um ökonomisch zu arbeiten, muß man daher schon beim Passieren durch scharfes Winden möglichst viel Brühe wiederzugewinnen suchen.

Das egal gewundene oder geschleuderte Garn gelangt so bald als möglich zum Trocknen.

Weichere Garne grundiert man in der Weise, daß man sie passiert, 2 mal scharf windet, sofort nochmals passiert und 3 mal scharf fertig windet. Dann wird nachgebessert, während ein zweiter Arbeiter das Garn egalisiert. Bei dieser Arbeitsweise wird also das Garn nur einmal in die Hand genommen.

Hat man kleinere Partien, so kann ein und derselbe Arbeiter auch gleich egalisieren, nur leiden die Handschuhe dabei mehr.

Bei ordinären Garnen und wenn man möglichst rasch und billig arbeiten soll, passiert man bloß 1 mal und windet 3 mal scharf ab. In diesem Falle empfiehlt es sich, stets zu schleudern, da die Zentrifuge kleine Ungleichmäßigkeiten beim Imprägnieren noch ausgleichen kann.

Ein geschickter Arbeiter ist imstande, nach der ersten Methode 50 Pfd. in 50 Minuten 2 mal zu passieren und scharf abzuwinden. Nach der zweiten Methode ist die erforderliche Zeitdauer etwas geringer, ca. 40 Minuten, und wenn bloß 1 mal passiert wird, kann er 100—120 Pfd. in einer Stunde durchnehmen und abwinden.

Wenn das Egalisieren durch Winden geschehen muß, so ist hierbei ein zweiter Arbeiter erforderlich, der das vom ersten passierte und scharf ausgewundene Garn übernimmt und egalisiert, was im gleichen Tempo gehen muß.

Es ist hierbei darauf zu achten, daß kein Garn vor dem Egalisieren liegen bleibt und stellenweise antrocknen könnte. Weitere Vorsichtsmaßregeln werden später besprochen. Nach Gebrauch müssen die Gummihandschuhe noch an den Händen mit reinem, warmem Wasser gut abgewaschen und dann, auf Holzstäbe gesteckt, an der Luft getrocknet werden, wobei zu beachten ist, daß sowohl die Hitze einer Trockenstube, wie auch zu niedrige Temperaturen dem Kautschuk schädlich sind.

Um die diversen Gerätschaften stets sauber und in Ordnung zu haben, bringt man in der Färberei ein verschließbares Wandschränkchen an, worin außer den Handschuhen, von denen man immer 1—2 Paar in Reserve haben soll, auch noch die Meßgefäße zum Nachbessern, sowie die Schleudertücher aufbewahrt sind.

Es gibt zwar immer noch viele Geschäfte, wo die Chefs solche nicht unmittelbar der Produktion dienende Anschaffungen und Einrichtungen als einen unnötigen Luxus ansehen, aber wer die Zustände in den Färbereien aus eigener Erfahrung kennt, wird wissen, wie viele Störungen und Zeitverluste dadurch entstehen, daß irgend ein Arbeiter sich solche Geräte, die momentan nicht gebraucht werden, eigenmächtig ausborgt und dann entweder schmutzig, oft auch beschädigt in einen Winkel wirft, so daß man nun beim nächsten Bedarf erst lange Zeit suchen und schließlich einen Ersatz anschaffen muß, was z. B. bei Handschuhen nicht so rasch möglich ist.

Immerhin gibt es noch viele Betriebe, deren Chefs oder Meister nur darauf hinarbeiten, mit möglichst billiger und primitiver Einrichtung durch fortwährendes Antreiben der Leute viel zu produzieren, und die das Manko an Intelligenz durch Grobheit ihren Arbeitern gegenüber zu ersetzen suchen.

In vielen Fällen findet man auch wieder die Ansicht, sich erst dann ordentlich für die Herstellung einer Farbe einzurichten, wenn man dafür regelmäßigen Absatz hat, was ja theoretisch ganz schön und logisch klingt, in der Praxis aber oft daran scheitert, daß man ohne ordentliche Einrichtung keine fehlerlose Ware zustande bringt und für unegale und fleckige Farben keine Konsumenten findet, somit auch keine Chance hat, mit dem Artikel ins Geschäft zu kommen.

Selbstverständlich wird man sich bei einem neuen Artikel erst auf eine kleinere Produktion einrichten, aber was dazu gehört, soll in Ordnung sein, dann hat man auch Gelegenheit, Erfahrungen zu sammeln und bei einer späteren Vergrößerung manches rationeller zu gestalten.

Da gerade im Gebiete der Azofarben viele Mißerfolge ihren Grund nur in der unmodernen und beschränkten Auffassung der Organisation und Einführung eines neuen Betriebes haben, hielt ich es für nützlich, bei dieser Gelegenheit auch darauf hinzuweisen.

2. Grundieren mit der Passiermaschine.

Wie bereits erwähnt, kommt die Arbeit mit der Passiermaschine bereits bei einer Tages-Produktion von 500 Pfd. und je weiter darüber hinaus desto billiger als die Handarbeit; man wird aber auch schon bei einem regelmäßigen, wenn auch geringeren Bedarf, z. B. wenn man jeden zweiten Tag eine Partie von 200—250 Pfd. zu färben hat, mit Vorteil von der Maschine Gebrauch machen, da man hierbei einerseits nicht so sehr von der Geschicklichkeit des Arbeiters abhängig ist und andererseits die Handschuhe erspart, was im Laufe des Jahres oft einen ansehnlichen Betrag ausmacht.

Für solche Fälle kommt besonders die Timmersche Maschine in Betracht, da sie sich leichter von nur einem Arbeiter bedienen läßt als die windenden Maschinen, welche erst dann rationell arbeiten, wenn die Besorgung der beiden Seiten durch 2 Leute gleichzeitig erfolgt.

Bei den windenden Maschinen nimmt man am besten und billigsten Trog und Armatur aus Gußeisen, wobei der Trog möglichst klein sein soll, damit nicht zu viel Standflotte übrig bleibt, welcher Bedingung sowohl die Zittauer als die Timmersche Maschine entspricht. Während der verbleite Holztrog bei der letzteren nicht so leicht auskühlt, würde die Brühe in den flachen Eisentrögen zu rasch erkalten. Daher haben dieselben meist einen hohlen Boden für Dampfheizung, was besonders im Winter notwendig ist.

Zweckmäßig versieht man den Trog auch mit Zuleitung für kaltes Wasser, wodurch man nach beendeter Grundierung die Maschine rasch abkühlen und auch während der Entwicklung kalt erhalten kann, selbst wenn das Dampfventil der Heizung nicht dicht schließt, wie dies häufig der Fall ist.

Bei der Timmerschen Maschine läßt sich eventuell ein Heizrohr in den Trog legen; ich habe es allerdings nicht als nötig befunden. Selbstverständlich darf man nur indirekte Heizung anwenden, um die Brühe nicht zu verdünnen, und es ist total schlecht, wenn man, wie ich es auch in manchen Färbereien gesehen habe, von Zeit zu Zeit die Standflotte aus den Trögen der Maschine in einen Kübel gießt und nun mittelst eines offenen Dampfrohres wieder aufwärmt, wobei natürlich eine sich jeder Berechnung und Korrektur entziehende Verdünnung stattfindet, da meist aus der Rohrleitung schon Kondenswasser vom Dampf mitgebracht wird.

Es ist dies wieder ein Beweis, wohin die falsche Sparsamkeit führt, wenn man die Montage der Heizleitung entbehren zu können glaubt.

Die Arbeitsweise läßt sich auch hier wieder verschieden gestalten, und man war früher, wo man den Grund auftretender Unegalitäten immer in der Grundierung suchen zu müssen glaubte, hierin viel ängstlicher als heute, wo man weiß, daß die wenigsten Fehler von dort stammen.

Am sichersten arbeitet man wieder in der Weise, daß man das Garn einmal passiert, abwindet oder ausquetscht und jedesmal entsprechend nachbessert, bis 100 Pfd. durch sind; dann nimmt man die Strähne in derselben Reihenfolge aber ohne Nachbesserung nochmals durch.

Diese Methode wendet man heute höchstens noch bei hart gedrehten Zwirnen an, während man bei gewöhnlichen, einfachen Garnen und weicheren Zwirnen, Strickgarn usw. sich die Arbeit schon wesentlich vereinfachen kann, indem man auf die erste Passage nach dem Abwinden oder Quetschen sofort die zweite Passage folgen läßt.

Ich habe mich jedoch überzeugt, daß einmaliges Passieren vollständig genügend ist, um so mehr, als die warme, alkalisch-ölige Brühe ja sehr leicht netzt. Auf diese Weise kann man sowohl auf einer windenden Maschine, wie auch auf der verbesserten Timmerschen in 5 Arbeitsstunden, also im Laufe des Vormittages 1000 Pfd. Garn, selbst Rohgarn, passieren, während man bei 2maligem Passieren nur 500—600 Pfd. fertig stellt.

Gewöhnlich sind die Passiermaschinen so gestellt, daß sie auf gleiches Gewicht winden. Um an Beize zu sparen, muß man diese Menge aber

auf 700 ccm pro 2 Pfd. zu reduzieren suchen. Läßt die Maschine oder die Garnsorte ein so scharfes Auswinden oder Abquetschen nicht zu, so muß man sich auf andere Weise helfen, durch Nachwinden oder Schleudern.

Das Egalisieren kann durch Winden oder Schleudern geschehen; jedenfalls ist die Egalität der Beizung, wie sie von einer windenden Passiermaschine geliefert wird, wenn sie auch beim Ölen von Türkischrot genügt, für Azofarben, bei denen Tiefe und Egalität von der Stärke und Egalität des Naphtholgrundes abhängig sind, nicht ausreichend.

Muß man durch Winden egalisieren, so stehen zu beiden Seiten der Maschinen Windarme, so daß das von der Maschine kommende Garn sofort vom Arbeiter übernommen und zunächst 3—4 mal scharf (besonders wenn die Maschine nur auf 100 $^0/_0$ windet oder quetscht) und dann 6—8 mal leicht gewunden wird. Die beim Scharfwinden zurückgewonnene Brühe wird in die Tröge der Maschine zurückgegeben oder richtiger zur Ergänzung der Nachbesserung, die dann entsprechend höher zu dosieren ist, benutzt und mit dieser gemischt.

Das abgewundene Garn wird sofort ausgeschlagen und aufgestockt oder in eine mit Bleiblech ausgeschlagene Kiste eingelegt und mit derselben partienweise zum Trocknen gebracht. Diese Arbeitsweise findet man selten, da man meist in den Betrieben, welche eine Passiermaschine anwenden, auch eine Schleuder hat; doch kommt es sehr häufig vor, daß man die Schleuderbrühe nicht auffangen kann und daher zur Wiedergewinnung eines Teiles 3 mal scharf nachwinden lassen muß.

Die Timmersche Maschine gestattet zwar, wenn man das Ausquetschen lange genug fortsetzt und die Ränder immer wieder nach der Mitte bringt, eine befriedigende Egalität zu erreichen, aber dann ist die Produktion viel zu klein und wird man auch hier besser tun, nach kurzem, scharfem Abquetschen das Egalisieren der Schleuder zu überlassen.

Hat man eine Schleuder, so bringt man das Garn genau so, wie es beim Passieren von Hand beschrieben ist (je 20, 50 oder 100 Pfd., nach der Größe der Zentrifuge), in 2—4 Paketen zum Schleudern (10 Min.). Hat man eine eigene Schleuder mit Blei-, Zinn- oder Hartgummi-Auskleidung, so kann man auch die Schleuderbrühe, zweckmäßig den ersten Teil, solange sie in starkem Strahle abfließt, auffangen und zur Ergänzung der Nachbesserung verwenden.

Für besonders reine und klare Farben wird man aber besser tun, die Schleuderbrühe nicht mit zu benutzen bezw. diese Garne zuerst mit ausschließlich frischer Beize zu naphtholieren und die erhaltene Schleuderbrühe erst für folgende, ordinäre Garnsorten zu verarbeiten.

Daß Chlor- und Säuredämpfe dem gebeizten Garne schädlich sind und daher sorgfältig fern gehalten werden müssen, ist bereits erwähnt, und ich möchte nur nochmals daran erinnern, daß in solchen Betrieben, wo die Zentrifuge in einem anderen Raum steht, in welchem solche

Dämpfe auftreten können, durch ein Bedecken der Schleuder dafür gesorgt werden muß, daß dieselben nicht mit der Luft durch das in der Trommel befindliche Garn gesaugt werden.

Ferner muß der Raum, wo man beizt, trocken und warm sein, damit nicht von der Decke Wassertropfen auf das gebeizte Garn fallen, weil jeder Tropfen einen hellen Fleck erzeugt, indem er das Naphtholnatrium wegspült. Wasserrohre, die im Sommer schwitzen würden, müssen isoliert oder umwickelt sein, wenn sie in die Höhe geführt sind. Da direktes Sonnenlicht das naphtholierte Garn rasch bräunt und diese Stellen nach dem Entwickeln eine gelbere Farbe zeigen, muß man das Garn, wenn es von Sonnenstrahlen getroffen wird, mit Papier oder Tüchern bedecken.

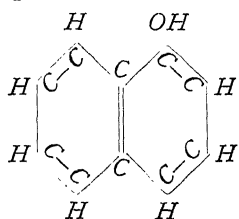
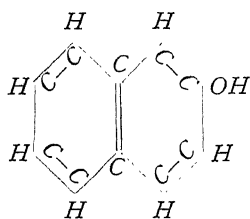
Dagegen soll das Lokal hell sein, damit man Fehler oder Flecken sofort bemerken kann. Nachdem ich bereits in dem Kapitel über hygienische und sanitäre Einrichtungen die weiteren hier in Betracht kommenden Umstände erörtert habe, können wir uns nun dem chemischen Teil der Arbeit zuwenden.

3. Bereitung der Grundierbrühe.

a) Alpha- und Beta-Naphthol.

Der Hauptbestandteil der Grundierbrühe ist das Naphthol.

Wie bekannt, existieren 2 verschiedene Naphthole, die man als Alpha und Beta bezeichnet und denen man die folgenden Formeln gibt:

Alpha (α) und Beta (β).

Von den Eigenschaften interessiert uns hier in erster Linie die Löslichkeit in Alkalien, wobei sich zeigt, daß Alpha-Naphthol einen Laugen-Überschuß braucht, während man Beta-Naphthol sogar noch in Lösung bringen kann, wenn man etwas weniger als die berechnete Laugenmenge zugibt. Allerdings sind solche Lösungen nur klar, solange sie heiß sind, und scheiden beim Erkalten einen Teil des Naphthols kristallinisch aus.

Für die Garnfärberei sind derartige Lösungen unbrauchbar, da, selbst wenn man die Passierbrühe klar halten kann, die Ausscheidung im Garn vor dem Schleudern erfolgen würde, was stark abstaubende Färbungen zur Folge hätte. Dagegen macht man in der Stückfärberei, wo man rasch foulardieren und ausquetschen kann, von solchen Lösungen Gebrauch.

Ferner ist zu beachten, daß nur das Beta-Naphthol reine und lebhafte Farben gibt, das Alpha dagegen meist braune Töne erzeugt, die,

in geringen Mengen dem Rot beigefügt, die Farbe stumpf, ziegelrot machen. Es ist daher wichtig, ein Beta-Naphthol zu haben, das, soweit als dies bei einem technischen Produkt möglich ist, von beigemengtem Alpha frei ist.

Untersuchung von Beta-Naphthol auf Reinheit.

Um sich bei einem Handelsprodukt in dieser Richtung zu vergewissern, ist es am sichersten, das Naphthol zu reinigen, indem man es in siedendem, absolutem Alkohol möglichst konzentriert löst, diese gesättigte Lösung heiß filtriert und aus dem Filtrat durch Abkühlen das nun nahezu chemisch reine Beta-Naphthol kristallisieren läßt. Nachdem dasselbe abgepreßt und getrocknet ist, stellt man damit nach gleichen Verhältnissen eine Grundierung her wie mit dem Handelsprodukt und färbt dann damit gebeizte Garnsträhne in der nämlichen Entwicklungsflotte aus.

Je reiner die Handelsware war, um so geringer wird der Unterschied der beiden Färbungen in Blaustich und Reinheit sein. Bekanntlich liegt die Naphtholfabrikation nur in wenigen Händen und kommen meist nur die Naphthole von den Farbwerken Höchst, der Chemischen Fabrik Grünau bei Berlin und von Levinstein Ltd. auf den Markt.

Während diese Fabriksprodukte meist eine befriedigende Reinheit aufweisen, kommen auch, besonders im Zwischenhandel, Naphthole zu etwas billigeren Preisen auf den Markt, die durch zugesetztes Sulfat (Glaubersalz) verdünnt sind, was sich durch eine einfache Aschenbestimmung leicht konstatieren läßt, da reines Naphthol ohne Rückstand absublimiert oder verbrennt.

Alpha-Naphthol wird nur ausnahmsweise Anwendung finden, um in Mischung mit Beta-Naphthol Bordeauxnuancen zu erzielen; da dieselben aber stumpf und matt sind, ist die Verwendbarkeit eine sehr beschränkte.

Blaustichigere Naphtholmarken (Naphthol R).

Größere Wichtigkeit für die Garnfärberei haben dagegen die unter der Marke Naphthol R zuerst von den Höchster Farbwerken gelieferten Mischungen von Beta-Naphthol mit dessen Monosulfosäure „F“ bezw. dem Natronsalz derselben.

Diese Mischungen verdanken ihre Entstehung einer Beobachtung, die ich bei Versuchen über Erhöhung der Schweißechtheit des gekupferten Dianisidinblaus machte, wobei neben dem Blau auch immer Rot gedruckt wurde, um zu sehen, ob sich die verschiedenen Grundierungen auch für Blau-Rot-Artikel eignen.

Hierbei zeigte nun eine Mischung von Beta-Naphthol mit der „F“-Säure ein viel blaustichigeres Rot, weshalb die Sache dann weiter verfolgt wurde und die Tatsache ergab, daß schon geringe Zusätze von F-Säure zum Naphthol den Nitranilin-Azofarbstoff wesentlich blaustichiger machen, ohne daß die Seifechtheit durch die Bildung eines löslichen ponceauartigen Körpers merklich beeinträchtigt wird; erst bei großen Zusätzen

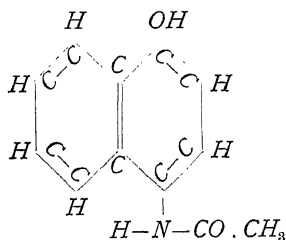
wird letzterer durch Kochen der Seife aufgelöst und abgezogen, wodurch die restierende Farbe mager und infolgedessen gelbstichig erscheint.

Das Natronsalz der F-Säure wird von der Firma L. Cassella & Co. unter dem Namen „Nuanciersalz" in den Handel gebracht, welches sich der Färber dann selbst mischen kann; doch möchte ich gleich hier bemerken, daß der anfangs empfohlene Zusatz von $^1/_9$—$^1/_{10}$ bereits zu viel ist, wenn es auch im Interesse des Verkäufers liegt, die Verwendung eines Spezialproduktes zu fördern.

Der Formel $C_{10}H_6ONa \,.\, SO_3Na$ entspricht ein Molekulargewicht 268 und ein Gehalt von 84 $^0/_0$ Naphthol-Sulfosäure, während die Handelsware 85—86 $^0/_0$ enthält, also bisweilen etwas alkaliärmer ist. Außerdem enthält sie aber oft noch etwas Dioxynaphthalin, welches für sich einen braunen Azokörper ergibt und somit schädlich ist, doch läßt es sich aus dem Natronsalz mit Äther extrahieren und nachweisen. Ein Nuanciersalz, das merkliche Mengen Dioxynaphthalin enthält, ist allerdings zur Verschönerung des Rot unbrauchbar.

Die Zusammensetzung des Naphthols R ist folgende: 5,900 kg F-Säure-Natronsalz entsprechend 5,000 kg freier F-Säure (ist äquivalent mit 3,150 kg Naphthol) und 94,100 kg Beta-Naphthol geben 100,000 kg Napthol R, und diese sind äquivalent mit 97,250 kg Naphthol, also um 2,75 $^0/_0$ schwächer als dieses, so daß 25 g Naphthol R äquivalent mit 24,33 g gewöhnlichem Beta-Naphthol sind.

Die Versuche, ein Naphtholderivat zu finden, das auch in größeren Mengen anwendbar wäre, haben bisher zu einem praktisch brauchbaren Resultate nicht geführt. Allerdings würde das von O. N. Witt dargestellte und beschriebene Naphthacetol, welchem folgende Zusammensetzung zukommt (es ist demnach ein Derivat des Alpha-Naphtholes, aber mit besetzter Para-Stellung), für sich allein angewendet, mit Nitranilin einen

H *OH*
H *C* *C* *C* *C* *H*
H *C* *C* *C* *C* *H*
H *H—N—CO . CH*$_3$

schön granatroten Azofarbstoff von lebhafter Nuance und guter Seifechtheit ergeben, aber der Preis des Körpers, dessen Herstellungspatent von der Berliner Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation erworben wurde, sollte 20—25 M. pro Kilogramm betragen, was jede Verwendung im Gebiete der Baumwollfärberei von vornherein ausschloß.

Damit soll aber nicht gesagt sein, daß es der Technik nicht vielleicht doch gelingt, eine billigere Herstellungsweise für diesen Körper zu finden

oder aber ein analog wirkendes Produkt unter günstigeren Verhältnissen zu erzeugen.

Da in vielen Fällen die Anwendbarkeit des Nitranilinrot vom Erreichen des Blaustiches, wie ihn das Türkischrot hat, abhängt, so wird jener Färber imstande sein, davon zu profitieren, welcher zuerst ein solches Nuancierungsmittel, das die wissenschaftliche Technik bietet, aufnimmt und anwendet.

Es ist dies wieder ein Beweis, wie wichtig es für den Fachmann in der Färberei ist, auch die Fortschritte auf dem Gebiete der Farben-Industrie zu verfolgen.

Herstellung der Naphthollösungen.

Um ganz sicher zu sein, daß sowohl Naphthol wie Öl gut gelöst ist, bereitet man jeden Ansatz für sich und mischt erst die klaren Lösungen.

Die erforderliche Menge Naphthol wird in die 10—11fache Menge kochend heißen, wenn möglich kalkfreien Wassers eingerührt oder auch in ein trockenes Gefäß (Steinzeugtopf, emaillierten Kessel oder Holzbottich) gebracht und darin durch Übergießen und Rühren mit dem kochenden Wasser angeteigt. Weniger zweckmäßig ist es, das pulverige Naphthol in ein feuchtes Gefäß zu geben und dann erst mit Wasser zu übergießen, weil hierbei ein Ankleben am feuchten Boden stattfindet und die gebildeten Krusten und Knollen sich viel schlechter verteilen lassen, als wenn man ihre Bildung durch Anwendung trockener Geschirre oder durch Einrühren des Naphthols ins Wasser im vorhinein verhütet hat.

Das im heißen Wasser aufgeschlämmte Naphthol läßt sich nun leicht durch Zugabe der erforderlichen Laugenmenge als Naphtholnatrium in Lösung bringen.

Wenn man aus später zu erörternden Gründen die Lauge vor Gebrauch auf 22° Bé. verdünnt hat, so braucht man dem Gewichte nach bei Naphthol R die doppelte, bei gewöhnlichem Beta-Naphthol im Minimum die $1^1/_2$fache Menge an Lauge.

Es ist zu bemerken, daß der Effekt der F-Säure nur bei Gegenwart eines kleinen Laugenüberschusses über die zur Bildung von Naphtholnatrium nötige Menge ein so günstiger ist, während man, wie schon bemerkt, bei Beta-Naphthol mit einer viel kleineren Laugenmenge eine schönere Farbe erzielt.

Man gibt die Lauge unter stetem Rühren zu, wobei die Flüssigkeit, wenn das Wasser kalkfrei und genügend heiß war, sehr schnell klar wird. Ist die Temperatur eine niedrigere, so dauert die Lösung etwas länger, weshalb man am sichersten so arbeitet, daß man nach Zusatz der Lauge 10—15 Min. stehen läßt und während dieser Zeit öfter gründlich durchrührt, damit auch gröbere Naphtholteile, die sich vielleicht am Boden abgesetzt haben könnten, aufgewirbelt und gelöst werden.

Sollte die Lösung trotzdem nicht klar werden, was z. B. der Fall sein kann, wenn die Lauge nicht rein ist, so probiert man, ob überhaupt

durch größeren Laugenzusatz zu einer abgemessenen Menge der Brühe Klärung erreichbar ist, und kann auf diese Weise die erforderliche Laugenmenge ziemlich genau ermitteln, so daß man nachher keinen störenden Laugenüberschuß hineinbringt. Man schöpft z. B. $^1/_2$ l der trüben Brühe heraus und gibt 50 ccm Lauge zu, wobei die Brühe klar wird; dann setzt man nochmals $^1/_2$ l trüber Brühe hinzu und muß vielleicht noch 10 ccm Lauge zugeben, damit der Liter Brühe sich klärt, dann weiß man, daß pro Liter des trüben Ansatzes, dessen Volumen man ja kennt, noch 60 ccm Lauge erforderlich sind, um eine klare Lösung zu erhalten.

Hat man einen Duplexkessel, so kann man zur Beschleunigung der Lösung auch aufkochen, doch ist es meist nicht nötig.

Keinesfalls darf man aber eine trübe Lösung, die noch festes Naphthol oder Naphtholnatrium enthält, weiter verwenden, da solches ungelöstes Naphthol die Ursache eines starken Abreibens der fertigen Farbe sein kann. Außerdem ist die Grundierung entsprechend dem ungelösten Anteile schwächer.

Sehr unpraktisch ist die von manchen Farbenfabriken gegebene Vorschrift, das pulverförmige Naphthol direkt mit Lauge von 36—40° Bé. zu mischen, da sich hierbei unter Erwärmung Klumpen von Naphtholnatrium bilden, die im Innern noch freies Naphthol einschließen und durch bloßes Übergießen mit heißem Wasser und leichtes Durchrühren nicht zu verteilen sind, sondern ein längeres tüchtiges Kochen erfordern, was man sich ersparen kann, wenn man, wie ich angegeben habe, arbeitet.

Da man die Grundierung erst morgens bereitet, bedingt eine längere Prozedur eine Verzögerung des Beginnes mit dem Passieren, und wenn man bis Mittag nicht die Partie durch das Naphthol und in der Trocknerei hat, muß man entweder einen Teil des Garnes zurücklassen oder man riskiert, abends mit dem Entwickeln nicht rechtzeitig fertig zu werden, so daß einerseits gebeiztes Garn über Nacht liegen bleibt, andererseits unbenutzte Entwicklungsbrühe weggeschüttet wird.

Es ist daher für einen rationellen Betrieb wichtig, die Herstellung der Grundierung so rasch als möglich auszuführen, und dies gelingt dann, wenn die Materialien abends vorher schon abgewogen und gemessen in ihren Geschirren vorbereitet sind, so daß man morgens nur die Gefäße bis zu den angebrachten Marken mit kochendem Kondenswasser zu füllen und die Substanzen in der angegebenen Reihenfolge zuzugeben hat.

Wenn das Naphthol ordentlich gelöst ist und beim Aufrühren nach kurzem Stehen keine Körnchen von ungelöstem Naphthol oder bei zu niedriger Temperatur auskristallisiertem Naphtholnatrium mehr sichtbar werden, so kann man die Lösung in das mit warmem Wasser und dem Rotöle beschickte Beizenfaß übergießen, wobei stets zu beachten ist, ob kein Bodensatz zurückbleibt, der eventuell nochmals mit heißem Wasser gelöst werden müßte, was jedoch bei richtiger Arbeit nicht vorkommen darf.

b) Die Natronlauge.

Der zweite Körper, dessen wir zur Herstellung der Grundierung bedürfen, ist die Natronlauge, weshalb ich auch über diese einige Bemerkungen hier anschließen muß. Unreine Laugen, die größere Mengen von Glaubersalz, eventuell auch Schwefelnatrium, Sulfite usw. enthalten, sind schlecht. Man soll daher zum Lösen des Naphthols eine reine Ätznatronlauge benützen, wie man sie entweder von den chemischen Fabriken in Ballons bezieht oder sich auch durch Auflösen von gutem Ätznatron selbst bereiten kann, wenn man die nötigen Gefäße zum Lösen, Klären und Kühlen derselben hat.

Da aber der Laugenbedarf in der Azofärberei ein relativ kleiner ist, wird man meist flüssige Lauge von 36—42° Bé. beziehen und verdünnen, da sich hierbei immer noch Verunreinigungen absetzen, die in der starken Lauge gelöst waren und sonst später in der Naphtholbrühe ausscheiden und diese trüben würden.

Die Verdünnung hat weiter noch den Vorteil, daß die Lauge dünnflüssiger wird, sich besser messen läßt und daß kleine Fehler beim Wägen oder Messen weniger fühlbar sind wie bei den hohen Konzentrationen. Endlich wirken auch Tropfen der verdünnten Lauge nicht mehr so ätzend auf Haut, Kleider und Schuhe wie bei unverdünnter Lauge.

Als eine solche zweckmäßige Konzentration hat sich jene von 22° Bé., was nahezu einer 4fach normalen Lauge entspricht, in Druckerei und Stückfärberei eingebürgert, und ich habe dieselbe auch in der Garnfärberei beibehalten, während in den Rezepten anderer Fabriken meist die stärkeren Laugen von 36—42° Bé. vorgeschrieben sind.

Zu beachten ist, daß beim Verdünnen starker Laugen eine Erwärmung eintritt, so daß man erst nach Wiederabkühlung die Dichte messen kann, sowie daß die schwere Lauge anfangs zu Boden sinkt oder unten bleibt und ein gründliches Durcharbeiten mit einer Krücke, nicht bloß mit einem Stock, nötig ist, um eine homogene Mischung zu erreichen.

Verwendet man hierzu hartes Wasser, so wird dessen Kalk in Form einer flockigen Schaumschicht an der Oberfläche ausgeschieden, welche dann nach dem Erkalten und längerem Stehen zu Boden geht und die aus der Lauge stammenden Trübungen, wohl meist kieselsaure Tonerde und Eisenoxyd, mitnimmt. Man muß daher diese Verdünnung entsprechend früher vornehmen und stellt dazu je nach der Größe des Betriebes 1—2 eiserne Fässer oder Kessel von 100—200 l Inhalt im Vorbereitungsraum auf, die mit Marken für ein bestimmtes Volumen, einem eisernen Ablaßhahn ca. 10 cm über dem Boden zum Abziehen der reinen Lauge und einem Bodenspund zum Ablassen der trüben Lauge, die man durch Filtrieren klären kann, versehen sind.

Hat man 2 Fässer, so benutzt man sie abwechselnd, hat man nur eines, so zieht man schließlich so viel Lauge, als man für 2 Arbeitstage braucht, in einen Ballon ab und bereitet im Fasse einen frischen Ansatz.

Die Dichte kann man natürlich auch rasch bestimmen, indem man etwas herausschöpft, durch Einstellen des Zylinders in kaltes Wasser abkühlt und dann das Aräometer einsenkt; nur ist darauf zu achten, daß sich keine Luftblasen oder Flocken an dasselbe setzen, da erstere das Aräometer heben und somit die Dichte zu groß zeigen, während die Flocken durch ihr Gewicht das Instrument hinabziehen und zu wenig zeigen. Ist die Lauge beim Verdünnen stark trüb durch den vom Wasser stammenden Kalkschlamm, so muß die Probe filtriert werden.

Ist die Lauge zwar richtig eingestellt, aber zur Zeit des Gebrauches noch warm, so würde eine Messung zu wenig Ätznatron ergeben, weshalb man in diesem Falle am einfachsten die erforderlichen Mengen durch Abwiegen bestimmt, wodurch man sich vom Einfluß der Volumenänderung mit der Temperatur unabhängig macht.

Wenn der Inhalt des Eisenfasses und die Dichte der vorhandenen starken Lauge bekannt sind, läßt sich die von letzterer erforderliche Menge nach folgender Tabelle rasch bestimmen.

Tabelle zur Einstellung 22 grädiger Natronlauge.

Um 100 l = 118 kg Natronlauge von 22° Bé. einzustellen, braucht man:

von	30 grädiger	Lauge	79,4 kg	= 62,9 l,	dazu	37,1	l	Wasser,
„	34	„	„ 67,5	„ = 51,7	„	„ 48,3	„	„
„	36	„	„ 63,4	„ = 47,6	„	„ 52,4	„	„
„	38	„	„ 57,9	„ = 42,7	„	„ 57,3	„	„
„	40	„	„ 53,9	„ = 39,0	„	„ 61,0	„	„
„	42	„	„ 50,2	„ = 35,6	„	„ 64,4	„	„ .

Jedenfalls muß in dem Faß über der Marke noch genügend Raum sein, daß man tüchtig rühren kann, ohne daß etwas verloren geht, und daß man auch nach Bedarf noch etwas Lauge oder Wasser zugeben und durchmischen kann.

Zum Abmessen der Lauge hat man Meßgefäße aus Nickelblech, für kleinere Mengen Glaszylinder, die ebenso wie die Aräometer nach jedesmaligem Gebrauche gereinigt werden müssen, da die Lauge sonst das Glas anätzt und ein Aräometer durch Gewichtsverlust und Rauhigkeit ganz falsche Dichten gibt.

Über die Verwendung von Kalilauge anstatt Natronlauge werde ich später noch einige Versuche anführen, praktische Bedeutung hat erstere bisher nicht.

c) Die Ölpräparate.

Ein sehr wichtiger Bestandteil der Grundierung sind die Ölpräparate. Dieselben können in zwei Formen verwendet werden: als Rotöle und als Seifen.

Nachdem man gefunden hatte, daß ein Zusatz von Rotöl zur Erzielung eines schönen und nicht absublimierenden Rot bei Nitranilin notwendig sei,

begnügte man sich zunächst mit der Ausmittlung der für diesen Zweck erforderlichen Menge, ohne dem Einflusse der Herstellung und Zusammensetzung des Öles weiter nachzugehen, und es ist das Verdienst des zu Anfang der 90er Jahre bei der Fabriques de Produits chimiques de Thann et Mulhouse als Kolorist tätigen Dr. Feer, zuerst diesen Gegenstand untersucht und mit Erfolg bearbeitet zu haben.

Er fand, daß man bei Verwendung eines besonders hergestellten Rotöles mit Nitranilin ein viel schöneres und blaustichigeres Rot erhalte, und gab folgendes Rezept zur Herstellung von:

Türkischrotöl nach Thanner Verfahren.

In 6 kg Rizinusöl Ia läßt man unter fortwährendem Rühren während 12 Std. 2 kg Schwefelsäure von 66° Bé. langsam eintropfen, wobei eine Erwärmung des Öles durch Eiskühlung verhindert wird. (Wie hoch die Temperatur hierbei gehen soll, ist nicht angegeben; bei sehr niedrigen Temperaturen wird einerseits das Öl sehr dickflüssig, wodurch das Mischen der Säure mit demselben erschwert und leicht unverändertes Öl, von sulfuriertem eingehüllt, der Einwirkung der Sänre entzogen wird, andererseits geht die Reaktion sehr langsam vor sich.) Hierauf läßt man das Gemisch weitere 12 Std., also über Nacht stehen; dann wird das stark saure Öl (man sulfuriert mit 33% Schwefelsäure; also viel mehr, als man für gewöhnlich anwendet) gewaschen, wozu man es mit 30 l Wasser von 50° C. (jedenfalls Kondenswasser) gut durcharbeitet, klären läßt, das saure Wasser möglichst abzieht und das Öl durch Umlösen nochmals reinigt, indem man es mit der Mischung von 15 l Wasser (Kondens) und 1 l Natronlauge von 38° Bé. auflöst und daraus durch einen folgenden Zusatz von 1 l Salzsäure von 19° Bé. wieder ausscheidet, abermals klären läßt, das salzhaltige Wasser abzieht und unter Zusatz von Wasser mit 800 ccm Lauge von 38° Bé. auf 14 kg einstellt, wodurch man ein Rotöl von ca. 50% Fettsäuregehalt erhält.

Man kann dasselbe wohl auch auf einen Gehalt von 60% stellen, doch ist beim Zusatz der Lauge Vorsicht nötig, da solche hochsulfurierten Öle bei stärkerer Einstellung, wenn man sie vollständig neutralisieren will, sehr dickflüssig und schwerer löslich werden.

Die Herstellung ist jedoch eine ziemlich umständliche, und ich habe daher versucht, Öle, die auf einfacherem Wege erzeugt sind, zu verwenden. Will man eine höhere Konzentration erreichen, so muß man den Gehalt des Öles an Sulfaten durch mehrmaliges Waschen möglichst herabdrücken und benutzt hierbei zweckmäßig folgendes bewährte Rezept zur Herstellung von

Rotöl für Azofarben nach vereinfachtem Verfahren.

20 kg Rizinusöl Ia werden in einem Topf aus Steinzeug oder einem verbleiten oder emaillierten Kessel unter Kühlung durch langsamen Zusatz von 25% = 5 kg = 2700 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. sulfuriert, was

ca. 6 Stunden dauert; dann rührt man noch einige Zeit gut durch und läßt 36 Stunden in einem gleichmäßig warmen Raume stehen.

Zum Waschen nimmt man auf obige Portion 90 l lauwarmes Kondenswasser, rührt die Ölmasse mit dem Wasser mittelst einer hölzernen Krücke gut durch, worauf man 12—24 Stunden zum Klären stehen läßt; dann zieht man das Wasser ab und wäscht das Öl ein zweites Mal mit 90 l lauwarmem Kondenswasser, dem man 1250 g Kochsalz zugesetzt hat, damit sich das Öl leichter abscheidet, läßt nach dem Durchrühren wieder 24 Stunden klären, zieht das Salzwasser, das nur mehr schwach sauer reagiert, ab und wäscht zum dritten Male mit 90 l kaltem Kondenswasser und 1250 g Kochsalz, läßt 24—48 Stunden klären, zieht das Wasser so vollständig als möglich ab, indem man immer einige Zeit wartet und wieder abläßt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet.

Das saure Öl wird dann durch vorsichtiges Einrühren von 1750 ccm Natronlauge von 36° Bé. so weit neutralisiert, bis es klar und durchsichtig erscheint und Schaumblasen gibt; eine größere Dosis Lauge ist zu vermeiden, da sonst das Öl unter merklicher Erwärmung dickflüssig und zäh wird und sich dann im Wasser nur langsam verteilt und löst. Man erhält so ein noch etwas saures Öl von einem Fettgehalt von 80—85 %. Will man es ganz neutral und wasserlöslich haben, so muß man gleichzeitig verdünnen: 28 l Rotöl von 80—85 % schwach sauer werden mit 5 l Kondenswasser und hierauf (nicht vorher!) 4 l Natronlauge von 22° Bé. (also jedenfalls nicht mit einer 36—40 grädigen, sondern mit verdünnter Lauge!) vermischt, wodurch man 37 l = 38 kg neutrales, auch ohne Alkalizusatz klar lösliches Natronrotöl von 60 % Fettgehalt erhält.

Ich habe mich jedoch überzeugt, daß es für die Zwecke der Azofärberei gar nicht notwendig ist, ein dreimal gewaschenes Öl zu verwenden, und daher in jenen Fällen, wo es rentiert, das Rotöl selbst zu bereiten, d. h. wo man in der Lage ist, das Rizinusöl in Waggon- oder Schiffsladungen zu kaufen und die gerade in diesem Artikel sehr variablen Konjunkturen des Marktes auszunutzen, das im folgenden beschriebene Verfahren mit gutem Erfolge angewendet.

Zu beachten ist, daß eine zu niedrige Temperatur die Sulfurierung stark verzögert und das dickflüssige Öl dem Durchrühren großen Widerstand bietet, weshalb man im Winter das Öl wenigstens einen Tag vorher schon in den warmen Arbeitsraum bringen soll, damit es dessen Temperatur annimmt. Als Öl kann man auch zweite Pressung verwenden, wenn sie nicht gar zu braun ist, wodurch man auch etwas billiger arbeitet.

Zum Sulfurieren benützt man entweder einen doppelwandigen Kessel, der innen gut verbleit oder emailliert und ähnlich wie die in Farbküchen gebrauchten Duplexkessel zum Umkippen eingerichtet ist, wobei man den Zwischenraum entweder durch kaltes Wasser kühlen oder durch heißes Wasser erwärmen kann (Dampfheizung wie bei Kochkesseln ist nicht zu empfehlen), oder man hat ein Gefäß aus Steinzeug, das

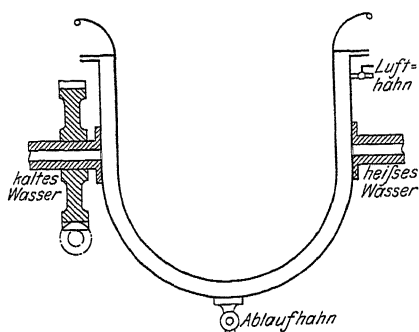
in einem Bottich oder Faß steht und auf diese Weise ebenfalls angewärmt oder gekühlt werden kann. Letztere Vorrichtung kann man sich selbst zusammenstellen, erstere muß von einer Fabrik bezogen werden.

Apparate zur Herstellung von Rotöl.

Die Einrichtung eines Duplexkessels ist aus der Skizze Fig. 31 wohl ohne weiteres verständlich; die Zapfen, um welche der Kessel gekippt werden kann, sind hohl und mittelst Stopfbüchsen einerseits mit einer Zuleitung für kaltes, andererseits einer solchen für warmes Wasser in Verbindung. Als Abfluß für dieses Wasser dient ein größerer Hahn am Mantelboden und außerdem ist am oberen Rande ein Lufthahn, da sich der Mantel nur dann vollständig mit Wasser füllen kann, wenn man den Lufthahn so lange offen läßt, bis dort Wasser herausspritzt.

Das Entleeren des Inhaltes erfolgt durch Umkippen des Kessels, was mit Hilfe eines Schneckenrades auf einem Zapfen und einer im Gestell gelagerten eingreifenden Schnecke leicht durch einen Arbeiter zu machen ist und den weiteren Vorteil hat, daß der Kessel in jeder Lage stehen bleibt. Das Rührwerk kann sowohl aus Holz wie auch aus verbleitem Eisen angefertigt sein.

Fig. 31.

Will man sich jedoch die Einrichtung selbst herstellen, wie dies in den meisten Färbereien der Fall sein wird, so hält man sich besser an den zweiten Modus, indem man ein Steinzeuggefäß von ca. 80 bis 90 l Inhalt mit einem Hahn aus gleichem Material am Boden, wie solche von den chemischen Fabriken vielfach gebraucht werden und relativ billig zu haben sind, z. B. von Rohrmann in Zwickau, der Tonwarenfabrik Bettenhausen-Kassel, der Chemischen Fabrik Aussig etc., in ein etwas größeres Faß derartig einsetzt, daß der Hahn durch einen Ausschnitt heraustritt. Dann wird der Hahn mit starkem Wasserglas bestrichen und fest eingerieben, bis er gut sitzt, worauf man ihn einige Tage ruhig stehen läßt, damit er sich verkittet. Hierauf wird der Raum um den Hahn dicht verpackt; damit der Boden des Topfes im Faß fest steht, kann man etwas dünnen Zementmörtel in den Zwischenraum gießen und erhärten lassen.

Hierauf wird der Zwischenraum oben durch 3 dem Topf außen angepaßte Holzsegmente fast ganz bedeckt. Damit durch das Gewicht des gefüllten Topfes nicht etwa der Faßboden hinabgedrückt wird, ist es gut, denselben durch ein Holzkreuz zu unterstützen.

Zum Kühlen führt man die Zuleitung des kalten Wassers durch ein Bleirohr oder einen Schlauch bis hinab zum Boden, während das verbrauchte und erwärmte Wasser durch ein oben nahe dem Rande angebrachtes Überlaufrohr entfernt wird. Zum Anwärmen des Öles, wenn es zu kalt ist, braucht man nur eine Zuleitung für warmes Wasser, nachdem man vorher das kalte durch einen

Bodenspund oder Hahn abgelassen hat. Fig. 32 illustriert die Anordnung einer solchen Garnitur. Nach einiger Zeit läßt man dann das erkaltete Wasser wieder am Boden ab und wiederholt nötigenfalls die Füllung.

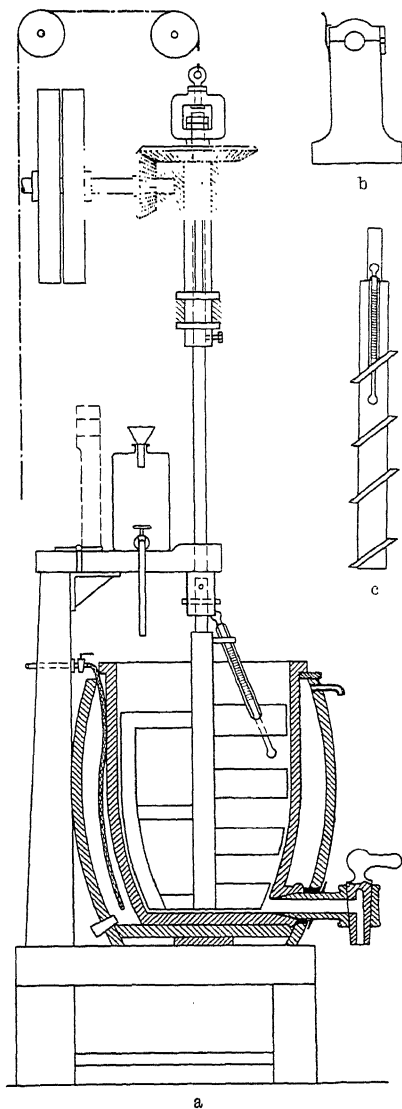
Da man das Faß mit dem Topf zum Abziehen des fertigen Öles etwas schräg stellen muß, ist bei der Montage der Wasserzuleitungen darauf Rücksicht zu nehmen und daher Bleirohr oder Schlauch zu empfehlen. Das Faß stellt man nicht direkt auf den Boden, sondern in eine solche Höhe, daß sich bequem ein geeignetes Gefäß zum Abziehen des Öles unter den Hahn setzen läßt.

Fig. 32.

Noch besser ist es, wenn man dasselbe auf einem so hohen Podium montieren kann, daß man direkt das Waschfaß darunter haben und das sulfurierte Öl unmittelbar in letzteres laufen lassen kann.

Sehr wichtig ist die richtige Form und Wirkungsweise des Rührwerkes. Da das Öl mit steigender Sulfurierung immer dickflüssiger und zäher wird, so ist es sehr leicht möglich, daß durch den Rührer die ganze Ölmasse als ein zusammenhängendes Ganzes im Topf einfach nur in Rotation versetzt wird und die zufließende Schwefelsäure so lange an der Oberfläche des Öles sich ansammelt, bis sie zwischen der rotierenden Ölmasse und den Gefäßwänden hinabsinken und sich dabei mit dem Öl mischen kann.

Die Folge eines solchen schlechten Rührens sind Öle, die einerseits durch örtlichen Säure-Überschuß verkohlte, braune Oxydationsprodukte enthalten und stark nach schwefliger Säure riechen, daneben aber auch durch örtlichen Mangel an Säure unzersetztes Fett enthalten und beim Neutralisieren die bekannten weißen, harten Klumpen geben, die das Öl stets trüben und ein starkes Abschmieren bei allen Farben, die man damit herstellt, zur Folge haben.

Es ist daher wesentlich, den Rührer so zu gestalten, daß wirklich eine Mischung innerhalb der Ölmasse stattfindet, und ich habe diesen Zweck in der

Weise erreicht, daß ich nur die eine Hälfte des hölzernen Rührers, der weder geleimt noch mit eisernen Nägeln oder Schrauben versehen sein darf, mit einem so nahe als möglich der Topfwand vorbeistreifenden Flügel versehe, der bloß 1—2 schwache Rippen zur Versteifung hat und hauptsächlich dazu bestimmt ist, die an der Wand liegende gekühlte Ölschicht immer wieder von dort wegzuschaffen und zu mischen. Anstatt eines zweiten Flügels trägt die Rührspindel 3—4 schräg gestellte, hölzerne Schaufeln, die den Zweck haben, eine Bewegung von unten nach oben und hierdurch ein Vermengen der oben zufließenden Säure mit der ganzen Ölmasse zu bewirken, was bei ziemlich langsamem Gange des Rührers mit ca. 30—40 Touren sehr gut gelingt.

Eventuell können auch in der zum Flügel senkrechten Ebene noch einige solcher Schaufeln mit entgegengesetzter Neigung angebracht werden, doch habe ich bei einer Ölmenge von 60 kg schon mit der beschriebenen einfachen Form des Rührers befriedigende Resultate erzielt. Wichtig ist dabei, daß die unterste Schaufel den Boden des Topfes bestreicht.

Um die Temperatur in der eigentlichen Reaktionszone jederzeit ohne Störung des Betriebes zu sehen, setze ich das Thermometer durch eine Bohrung der obersten Schaufel ein und befestige die Skala oben mit einer Schleife aus Bleiblech an der Rührspindel, so daß man auch während des Ganges bequem ablesen kann.

Da die Sulfurierung am besten bei 35° C. stattfindet und die Temperatur hierbei weder unter 30° sinken noch über 40° steigen soll, so kann man diese Grenzwerte an der Skala rot markieren, so daß der Arbeiter sofort sieht, ob er mehr oder weniger kühlen soll.

Der Holzrührer ist mit dem oberen Ende der Spindel in den Kopf einer Vertikalwelle eingesetzt, so daß man, wenn ein solcher Rührer schadhaft wird, denselben ohne Schwierigkeit gegen einen neuen austauschen kann. Diese Welle ist mittelst Gleitkeil in der Hülse eines konischen Rades verschiebbar und am oberen Ende mittelst Drehgelenkes an einer Schnur oder Kette aufgehängt, die mit Rollen und Gegengewicht den Rührer ausbalanciert, so daß man ihn leicht emporschieben und wieder einsenken kann. Zum Festhalten dient eine Stellschraube an der Hülse.

Um dem Rührer einen ruhigen Gang zu sichern, gibt man der Spindel nach dem Einsenken dann noch ein Lager, welches am Gestell mittelst Scharnier emporgeklappt wird und dessen Deckel wieder mit Scharnier und Feder geöffnet und geschlossen werden kann. Dieses Lagerbrett kann gleich dazu dienen, den Behälter mit der konzentrierten Schwefelsäure zu tragen, entweder einen Bleitopf mit Bleihahn oder eine Glasflasche mit eingeschliffenem Glashahn oder einen großen Glastrichter (sogen. Scheidetrichter), der dann in eine konische Bohrung des Brettes gesteckt wird. In jedem Falle muß von dem Hahn ein Rohr bis nahe an den Rand des Topfes führen, um ein seitliches Verspritzen der Säure zu verhüten.

Ich ziehe einen kleineren Säurebehälter z. B. von nur 2 l Inhalt vor, weil dann nicht mehr als diese Menge zufließen kann, ohne daß der Arbeiter den Hahn je nach der Temperatur korrigiert, und somit ein Verbrennen durch zu raschen Zufluß, wenn z. B. der Wirbel des Hahnes herausfällt, unmöglich ist. Von Zeit zu Zeit muß der Arbeiter die Temperatur nachsehen, und dabei kann er wieder von der in einem Gefäß vorbereiteten Säuremenge etwas nachfüllen.

Schließlich darf man beim Sulfurieren nicht vergessen, daß das im Kanal des Hahnes am Boden des Topfes befindliche Öl dort nicht sulfuriert wird, und man muß daher von Zeit zu Zeit etwas Öl beim Hahn abziehen und wieder von oben in den Topf geben, damit auch dort gleichmäßige Mischung erfolgt. Die Herstellung des Rotöles mit Hilfe einer solchen Einrichtung geht dann sehr glatt und erfordert wenig Bedienung.

Herstellung von Rotöl im fabriksmäßigen Betriebe.

Man bringt tags vorher 60 kg Rizinusöl in den Topf und füllt den äußeren Zwischenraum mit kaltem oder warmem Wasser, so daß das Öl zwischen 15 und 20° C. hat. Andererseits bereitet man sich 8 l = 14,850 kg konzentrierter 66grädiger Sckwefelsäure, die möglichst kalt sein kann, vor und läßt dann am folgenden Tage unter ständigem Rühren die Säure so zufließen, daß in einer Stunde ca. 2 l verbraucht werden, wobei man die Temperatur möglichst bei 35° C. halten soll und nach Bedarf bei zu raschem Steigen den Säure-Zufluß reduziert oder einige Zeit ganz unterbricht und dafür außen mit Wasser kühlt, während man bei zu niedriger Temperatur die Säure etwas rascher zufließen lassen und mit dem Kühlen aufhören kann.

Ist die ganze Säure darin, so läßt man das Rührwerk noch 2—3 Std. laufen, worauf das Ganze in dem im Winter geheizten Raume 24—48 Std. stehen bleibt. Dann wird in folgender Weise gewaschen:

Unter oder neben dem Sulfuriertopf hat man ein Petroleumfaß mit Holzhähnen am Boden und in der Mitte aufgestellt und füllt am Tage vorher 50 l Kondenswasser hinein, damit es über Nacht erkaltet. Dann rührt man das saure Öl mittelst einer reinen Holzkrücke in das kalte Wasser ein, bis eine homogene, milchig-weiße Emulsion entstanden ist, setzt nun weitere 50 l heißes Kondenswasser unter Rühren zu und läßt unter öfterem Durcharbeiten mit der Krücke ca. $^1/_2$ Tag stehen; hierauf löst man 2 kg kalziniertes Glaubersalz in 10 l heißem Kondenswasser und setzt diese Lösung der Ölemulsion zu, um die Abscheidung des Öles zu beschleunigen.

Man rührt nochmals einige Zeit gut durch und läßt dann über Nacht stehen. Nächsten Tag zieht man durch den Hahn in der Mitte das ausgeschiedene saure Öl ab, indem man eventuell vorher ausfließendes Wasser für sich auffängt und wegschüttet, bis das Öl kommt. Dann stellt man ein tariertes Faß unter den Hahn und läßt das saure Öl in reiner Form herabfließen, bis auf einen geringen Rest, den man durch vorsichtiges Schrägstellen des Fasses oder Abschöpfen mit einem flachen Löffel auch noch gewinnen kann.

Diese Arbeitsweise hat gegenüber der alten Methode, das saure Waschwasser durch den Bodenspund oder mittelst Heber abzuziehen, bis endlich das Öl kommt, den Vorteil, daß man nicht so viel Öl an den Gefäßwänden zurückläßt und daß man nicht während des Abziehens stets dabei sein muß; denn wenn nur mehr wenig Wasser unter dem Öl ist, so bildet sich gegen den Ablaßhahn ein Wirbel, der Öl mit hinabreißt, obwohl

der Hahn noch im Wasser liegt. Außerdem kann es leicht vorkommen, daß der Arbeiter doch den richtigen Moment übersieht und Öl mit dem Waschwasser weglaufen läßt.

Alle diese Übelstände sind beim Abziehen durch den mittleren Hahn, der so hoch angebracht ist, daß bei Füllung des Fasses mit 100 l Wasser dasselbe eben in den Kanal einzutreten beginnt, ausgeschlossen, da man nur anfangs darauf zu achten hat, ob vielleicht vor dem Öl etwas Wasser kommt, und daß das zum Auffangen des Öles untergestellte Faß groß genug ist.

Nach Abzug des Öles kann man dann das im Faß bleibende Waschwasser durch den Bodenspund weglaufen lassen.

Es ist zwar nicht notwendig, aber zur Kontrolle der Arbeit und der Materialien nützlich, wenn man das Gewicht des abgezogenen sauren Öles ermittelt. Dsselbe soll ca. 71,5 kg betragen. Ist es schwerer, so muß man beim folgenden Einstellen entsprechend weniger Wasser nehmen. Man vermischt das saure Öl zuerst mit 20 l kaltem oder lauwarmem, aber niemals heißem Kondenswasser und rührt dann die Natronlauge ein, bis das anfangs milchige Aussehen verschwindet und die Ölmasse klar gelbbraun und durchsichtig erscheint, wobei sich durch das Rühren Schaumblasen bilden, die wie Seifenblasen in der Luft schweben.

Sowie dieser Punkt erreicht ist, hört man mit weiterem Laugenzusatz auf, sonst wird das Öl wieder dickflüssig, trüb und schlechter löslich. Wenn man richtig gearbeitet hat und auch alle Materialien in Ordnung sind, wird man dazu 9 l Natronlauge von 40^0 Bé. verbrauchen und erhält eine Portion von 100 l = 103 kg Natronrotöl, welches sich in Kondenswasser leicht zu einer milchigen Flüssigkeit verteilen und bei Zusatz von etwas Lauge rasch klären muß.

Obwohl nach der Herstellung aus 60 kg Rizinusöl der Fettgehalt bestimmt ist, ergibt die übliche Probe durch Abscheidung der Fettsäure, welche später beschrieben wird, ca. 72 %, also um $^1/_5$ mehr an, so daß entsprechend ein 60 %iges Öl aus 50 kg Rizinusöl auf 100 l fertiges Rotöl herzustellen ist.

Wenn sich beim Einrühren der Lauge die Bildung von weißen, harten Klumpen bemerklich macht, ist dies ein Zeichen unvollständiger Sulfurierung. Die Ursachen können nun verschiedene sein. Es kann das Öl zu kalt sulfuriert worden sein, es kann auch durch schlechtes Rühren unverändertes Öl in der Masse geblieben sein, es kann die Schwefelsäure schwächer, z. B. 60 statt 66 grädig, gewesen oder ein Verlust an Säure eingetreten bezw. zu wenig Säure angewendet worden sein; in allen Fällen erhält man die weißen Klumpen und muß dieselben, wenn sie nur in kleiner Menge auftreten, durch ein Sieb entfernen. Handelt es sich aber um größere Mengen davon, so ist die Operation zum Färben unbrauchbar und kann höchstens als Zusatz zu Beschwerungs- und Appreturmitteln verwendet werden, da die Farben furchtbar ab-

schmieren; selbst wenn man ein damit hergestelltes Türkischrot 2 mal aviviert, ist der Übelstand noch stark fühlbar.

Solche Öle geben dann mit Kondenswasser Lösungen, die stark trüb sind und sich auch bei Zusatz von übermässiger Lauge nicht klären.

Prüfung der Rotöle auf Fettgehalt.

Die in der Praxis übliche Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes von Rotölen besteht im folgenden:

Man bringt in einen mit Glasstöpsel versehenen Meßzylinder zuerst 100 ccm des zu prüfenden Türkischrotöles, dann 200 ccm warmes Kondenswasser, mischt durch Schütteln gut durch, setzt dann vorsichtig 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, schüttelt wieder kräftig durch, wobei sich die Fettsäure zunächst als milchige Emulsion ausscheidet, und fügt dann noch 30 g gepulvertes Kochsalz hinzu, das sich durch Schütteln ziemlich rasch löst und die Fettsäure aussalzt. Um dieselbe nun als eine möglichst reine und klare Ölschicht, frei von eingeschlossenem Wasser zu erhalten, stellt man den Zylinder erst einige Zeit in heißes Wasser oder in einen warmen Trockenschrank, bis sich die Ölzone geklärt hat; dann läßt man erkalten und liest schließlich das Volumen der Ölschicht ab, wodurch man die Prozentmenge erfährt.

Bei Ölen aus minderwertigem Rizinusöl, das einen größeren Gehalt an Pflanzenschleim und ähnlichen Stoffen hat, tritt zwischen dem unten stehenden stark sauren Salzwasser und der Ölschicht eine Zwischenzone auf, bestehend aus graubraunen Flocken, die von einer milchigen Ölemulsion umgeben sind, wodurch das genaue Ablesen sehr erschwert wird, da die Ölschicht dann nach unten keine scharfe Grenze hat.

Wenn man auch je nach den lokalen Verhältnissen in der Ölbereitung kleine Variationen vornehmen kann, so wird man im großen und ganzen gut tun, von den gegebenen Verhältnissen nicht viel abzuweichen.

In vielen Fällen jedoch, bei kleinerem, unregelmäßigem Bedarf oder Mangel an Raum wird man von der Herstellung des Rotöles absehen und dasselbe fertig beziehen. Hierbei ist es wichtig, ein Rotöl zu bekommen, das nicht, wie dies in der Türkischrotfärberei sonst vielfach üblich ist, teilweise mit Natron und teilweise mit Ammoniak neutralisiert ist, sondern ein reines Natronöl.

Ein solches Produkt brachte als eine der ersten Fabriken, die dem neuen Artikel ihre Aufmerksamkeit widmeten, die Firma Schmitz in Heerdt bei Düsseldorf als 60 %iges fast neutrales Natronöl in den Handel, ebenso Gantert in Barmen, während Siegle in Stuttgart sein Rotöl „F" etwas schwächer, nur 50 %ig stellt. Auch Starke in Leipzig, sowie die bereits genannte Chemische Fabrik Thann-Mülhausen erzeugen Spezialöle für Azofarben. In Österreich hat sich außer den genannten Produkten an manchen Orten ein 70 %iges Naphtholöl von Englert & Becker in Prag eingeführt; in der Schweiz liefert

die Ölfabrik der altberühmten Rotfärberei Ziegler & Co. in Neftenbach sehr gute Produkte.

Verhalten von Ammoniak-Rotölen.

In bezug auf die Wirkung der verschiedenen Ölpräparate zeigen sich zwischen Garnfärberei und Stückfärberei wesentliche Unterschiede, so daß man die auf Stück erzielten Resultate nicht ohne weitere Prüfung auf die Garnfärberei übertragen darf. In der Stückfärberei erfolgt das Trocknen meist auf der Hotflue, in der Mansarde oder auf der Trommel, also stets sehr rasch, und es sind alle Fäden gleichzeitig der Einwirkung gleicher Temperaturen ausgesetzt, während in der Garnfärberei das Trocknen stundenlang dauert, wobei die Hitze langsam in das Innere der Strähnen dringt.

Diese Unterschiede in der Art des Trocknens zeigen sich besonders stark bei Verwendung von Ölpräparaten, die als Alkali nicht das fixe Natron, sondern das flüchtige Ammoniak enthalten, indem dieses hierbei ganz oder teilweise verloren geht und dafür dem Naphthol einen Teil des Natrons entzogen wird. Da aber das freie unlösliche Naphthol viel schlechter netzt und sehr langsam kuppelt, wobei ein merklich gelbstichigerer Farblack gebildet wird, so wird man bei Verwendung ammoniakhaltiger Öle je nach der Dauer des Trocknens resp. der Einwirkung der Hitze mehr oder weniger freies Naphthol auf der Faser haben und beim Entwickeln eine stark gelbstreifige und unegale Farbe, deren Nuance im ganzen mehr ziegelrot ist, erhalten.

Man muß daher ein gekauftes Rotöl stets auf Ammoniak prüfen, indem man es mit Lauge erwärmt und beobachtet, ob kein Geruch auftritt. Ebenso darf beim Ansetzen der Grundierung kein Ammoniakgeruch auftreten.

Von der Verwendung eines ammoniakhaltigen Rotöles ist entschieden abzuraten; man müßte hierbei einen so großen Überschuß an Lauge ins Grundierbad geben, daß dieselbe das Ammoniak vollständig austreiben und ersetzen kann, was eine vorherige Bestimmung dieses Ammoniakgehaltes bedingt. Namentlich das Azophorrot (Farbwerke Höchst) ist gegen Ammoniaköl sehr empfindlich, obwohl auch Nitranilin damit ein merklich gelberes Rot liefert.

Auf Stückware erhält man bei Entwicklung mit Azophorrot die schönste und blaustichigste Färbung mit Rizinus-Ammoniakseife, wie diese von den Höchster Farbwerken unter der Bezeichnung Paraseife PN (halbsauer), von Gantert als Rizinus-Seife und von der Thann-Mülhausener Fabrik ebenfalls als ein Spezialöl in den Handel gebracht wird. Rizinus-Natronseife und Natron-Türkischrotöl geben nahezu gleiche, etwas stumpfere Farben, während Ammoniakrotöl ein ganz gelbstichiges Rot liefert.

Anders verhält sich die Sache bei Garn. Hierbei ergeben Rizinus-Ammoniakseife und Ammoniakrotöl unter allen Umständen unbrauch-

bare, gelbstichige und sehr unegale Färbungen, so daß nur Natronrotöle und Natronseifen in Betracht kommen. Dabei hat sich durch wiederholte Versuche ergeben, daß für Nitranilin und Nitrosamin zwischen beiden kein wesentlicher Unterschied zu konstatieren ist, während bei Azophorrot die Rizinus-Natronseife meist weniger egale, gelbstreifige Färbungen liefert. Schwach sulfurierte Rotöle, wie man solche in der Altrotfärberei anwendet, und Kombinationen derselben mit Tournanteöl, emulgiert oder verseift bezw. gelöst, geben gleichfalls keine guten Resultate.

Nachdem jedoch seitens einzelner Farbenfabriken gerade die Rizinus-Seifen empfohlen werden, soll deren Herstellung ebenfalls besprochen werden.

Die Rizinus-Seifen.

Die Herstellung derselben ist ziemlich einfach. Die erforderliche Einrichtung besteht aus einem Petroleumfaß, das mit Bodenspund und einem Hahn in $^3/_4$ der Höhe versehen ist und mit einer geschlossenen eisernen Schlange, die sich mittelst Holländer-Verschraubung leicht einsetzen und wieder herausnehmen läßt, geheizt werden kann. Offene Schlangen haben den Nachteil, daß durch den Dampf leicht ein Überschäumen eintritt.

Man bringt zuerst 40 kg Rizinusöl Ia oder gutes IIa hinein und vermischt es durch Rühren mit einer Krücke mit 12 l Natronlauge von 40° Bé. zu einer homogenen Emulsion, was mit der starken Lauge sehr gut gelingt; dann fügt man noch 40 l heißes Kondenswasser zu, setzt die Schlange ein und läßt ca. 2 Stunden schwach kochen, bis die Brühe klar erscheint und eine herausgenommene Probe in Kondenswasser klar löslich ist, worauf man das Kochrohr heraushebt und die Seifenbrühe etwas erkalten läßt.

Die so erhaltene rohe Seifenlösung enthält noch das ganze Glyzerin und etwas Laugenüberschuß, da die Verseifung theoretisch nur ca. 10 l Lauge von 40° Bé. braucht.

Bereitung reiner Rizinussäure.

Will man die Rizinusseife ganz rein oder die freie Säure haben, so setzt man noch 80 l Kondenswasser und dann unter Rühren vorsichtig (damit kein Verspritzen der Säure stattfindet) 6 l Schwefelsäure von 60° Bé., also nicht unverdünnte von 66, lieber noch schwächere, z. B. auf die Hälfte verdünnte, zu. Zu beachten ist, daß die Flüssigkeit nach Zusatz eine deutlich saure Reaktion haben muß. Man läßt nun ruhig über Nacht stehen, damit sich die Rizinussäure als klare Ölschicht von dem sauren, Natriumsulfat und Glyzerin enthaltenden Wasser vollständig abscheiden kann, und zieht sie dann durch den in der entsprechenden Höhe befindlichen Hahn in ein tariertes Gefäß ab, wobei man 37,5—38 kg Ausbeute erhält.

Aus der so erhaltenen Rizinussäure kann man nun nach Bedarf Ammoniak- oder Natronseife herstellen.

Im ersten Falle setzt man zu 1 kg (annähernd 1 l) derselben 250 ccm konzentriertes Ätzammoniak, wobei sich unter starker Erwärmung die flüssig bleibende Rizinus-Ammoniakseife bildet, welche erst beim Erkalten dick wird.

Will man jedoch Natronseife bereiten, so darf man nicht die konzentrierte Lauge in die Fettsäure einrühren, weil man hierbei unter starker Erhitzung eine weiße, harte Seifenmasse erhält, die sich nur schwer verteilen läßt und erst durch längeres Kochen in Wasser klar auflöst. Man muß daher zuerst die Rizinussäure mit warmem Kondenswasser mischen und dann die Lauge einrühren. Unter Umständen kann man auch die Fettsäure in die vorher verdünnte Lauge im dünnen Strahle einrühren, doch ist die erste Arbeitsweise sicherer.

Auf 1 kg Rizinussäure braucht man wenigstens 3 l Wasser und 250 ccm Natronlauge von 40° Bé., wobei man eine klare Seifenlösung erhält, die durch weiteren Wasserzusatz auf 4,5 oder 5 l verdünnt, auch erkaltet klar und dünnflüssig bleibt.

Verfahren von D. J. Wojcik und L. Cassella & Co.

Eine andere Methode, die Rizinusseife zu reinigen, besteht darin, daß man mit überschüssiger Natronlauge verseift und dann durch Säurezusatz nicht nur den Alkaliüberschuß neutralisiert, sondern auch der Seife einen Teil desselben entzieht, wobei das gebildete Salz die Seife aus der Lösung in Gallertform, als richtigen Seifenleim, aussalzt.

Ein solches Verfahren (meines Wissens zuerst von Dr. J. Wojcik in Langenbielau angewendet) ist folgendes:

50 kg Rizinusöl Ia werden mit 50 kg Natronlauge von 19° Bé. (= 6,8 kg $NaOH$) gut gemischt und 1 Std. gekocht; dann läßt man 4—5 Std. klären und etwas erkalten und setzt nun 11 kg Salzsäure von 20° Bé zu, rührt durch und kocht nochmals $^1/_4$ Std., läßt abermals klären und erkalten und zieht die ausgesalzene Seife von der Unterlauge ab. Sie hat einen Fettgehalt von 74—75% und braucht zum Lösen pro Kilo noch einen Zusatz von 20—40 ccm Natronlauge von 37° Bé. (= 8,5 bis 17 g $NaOH$) zum weiteren Neutralisieren.

Da nun Rizinusöl zur Verseifung theoretisch pro Kilo Öl 129,3 bis 129,6 g festes Ätznatron erfordert, wie sich aus der Köttsdorferschen Verseifungszahl (nach Dr. R. Benedikt, Analyse der Fette) ergibt, so wären hierzu nur 830 ccm = 956 g Lauge von 19° Bé. verbraucht. Auf 1 kg Öl entfallen aber anfangs 1000 g Lauge und nachher 220 g Salzsäure von 19°, was 70,4 g HCl entspricht und 77 g $NaOH$ absättigt, so daß, da der Überschuß von 44 g Lauge nur 6 g $NaOH$ enthält, die fehlenden 71 g der Seife entzogen werden, wodurch dieselbe nur mehr ca. 60 g anstatt ca. 130 g behält und somit halbsauer wird.

Um sie vollständig neutral zu stellen, wäre pro Kilo Seife von 75% ein Zusatz von ca. 50 g $NaOH$ = 120 ccm Lauge von 37° Bé. erforderlich,

so daß demnach auch die obige Lösung noch $^1/_3$ sauer ist. Das Verfahren wurde von der Firma L. Cassella & Co. aufgenommen und ist in deren Zirkularen (1780 und 1840) vom Jahr 1897 für eine Portion von 10 kg empfohlen. In einem späteren Zirkular über Nitranilin und Nitrazol (2069) vom November 1899 ist eine kleine Änderung, indem anstatt 10 kg Lauge von 19° Bé. nur 8,5 kg 22 grädiger Lauge vorgeschrieben sind, was auf Ätznatron gerechnet dieselbe Menge ergibt und somit nur eine Verseifung bei Gegenwart von weniger Wasser bedingt.

Andere Ölpräparate.

Der zeitweise hohe Preisstand des Rizinusöles und der daraus erzeugten Rotöle gab Veranlassung, Versuche mit anderen Ölpräparaten zu machen.

Bekanntlich ist die im Rüböl enthaltene Rapinsäure mit der Rizinussäure isomer, und es läßt sich auch ein daraus erzeugtes Rotöl für Türkischrotfärberei verwenden, doch sulfuriert sich das Rüböl sehr schwer und erfordert viel mehr Schwefelsäure (30—33%), so daß man selten davon Gebrauch macht.

Ich hatte selbst keine Gelegenheit, solche Rotöle aus Rüböl zu verarbeiten, und es ist mir auch nichts Sicheres darüber bekannt, daß sie im großen benutzt würden. Versuche mit Harzseifen als Ersatz der Rotöle haben nicht befriedigt, und ebenso haben Präparate, die nach einem von K. Biach stammenden Verfahren durch vorherige Behandlung diverser Fette mit Oxydationsmitteln hergestellt waren, sich guten Rizinus-Rotölen gegenüber als weniger vorteilhaft gezeigt, wobei noch die interessante Beobachtung zu machen war, daß sich beim Trocknen solcher Grundierungen ein intensiver Geruch entwickelte, der in schwächerem Maße selbst dem fertigen, geseiften Garn anhaftete.

Von einer Verwendung der in der Alizarinfärberei und Druckerei für manche Zwecke sehr geeigneten Oxyöle und Oxysäuren von Schmitz in Heerdt für Azofarben habe ich einerseits wegen des höheren Preises derselben, andererseits auch wegen der Empfindlichkeit gegen Kalksalze (Fällbarkeit) abgesehen, und es ist mir auch von anderwärtigen Versuchen und Resultaten mit diesen Körpern nichts bekannt. In der Druckerei findet eine Lösung von 1000 ccm Oxysäure A in 600 ccm Wasser und 100 g Natronlauge von 40° Bé. für einzelne Artikel Verwendung.

Um die Reibechtheit der Farben zu erhöhen, versuchte ich, dem Rotöl einen Zusatz von Leinöl-Präparaten zu geben. Eine direkte Sulfurierung von Leinöl ist ausgeschlossen, weil es hierbei unter starker Entwicklung von schwefliger Säure zu braunen, schwer löslichen Körpern oxydiert wird und verharzt. In Mischung mit Rizinusöl läßt es sich allenfalls sulfurieren, doch erhält man trübe, dunkle Öle, die sich nicht klären und auch keine klaren Lösungen geben.

Am besten arbeitet man daher so, daß man das Leinöl in ähnlicher Weise, wie ich es für Rizinusöl beschrieben habe, verseift, die Seife mit

Säure zerlegt, die freie Leinölsäure abzieht und daraus nach Bedarf durch Zusatz von Kali, Natron oder Ammoniak die entsprechenden reinen Seifen herstellt.

In Mischung mit Türkischrotöl angewendet gibt die Kaliseife in Nuance ein gutes Resultat, während Natron- und Ammoniakseife eine gelbere Farbe liefern, jedoch war in bezug auf Reibechtheit kein wesentlicher Fortschritt zu finden.

Die Verwendung reiner Leinölseife ohne Rotöl ist wegen der energischen Oxydation desselben und der hierdurch möglichen Selbstentzündung beim Trocknen ausgeschlossen.

Dagegen erzielte ich durch Verwendung der Monopolseifen von Stockhausen & Traiser in Krefeld an Stelle des Türkischrotöles Färbungen, die in bezug auf Reibechtheit entschieden besser waren, besonders dort, wo man für alle folgenden Operationen hartes Wasser verwenden muß, indem sich auf der Faser Kalkseifen bilden können, wenn das Rotöl durch Kalk leicht fällbar ist.

Zu beachten ist dabei aber, daß die im Handel befindliche Monopolseife noch sauer ist und, in dieser Form zugesetzt, beim Trocknen dem Naphthol Alkali entzieht, was gelbe, magere Farben zur Folge hätte. Um dies zu verhüten, muß man pro 1 kg Monopolseife, wie diese von Krefeld geliefert wird, noch 725—750 ccm Lauge von 22° Bé. zusetzen. Es sind nun in den letzten Jahren von verschiedenen Fabriken Ersatzprodukte für die Monopolseife auf den Markt gebracht worden, die in ihren Eigenschaften mit dem Originalprodukt mehr oder weniger Ähnlichkeit haben, über deren Verhalten für Azofarben jedoch noch keine praktischen Erfahrungen vorliegen, weshalb es auch nicht zulässig ist, die mit dem Stockhausenschen Produkt erzielten Resultate ohne gründliche Erprobung auf dieselben zu übertragen.

Herstellung der Rotöl- oder Seifenlösungen.

Zur Bereitung der Grundierbrühe benützt man zweckmäßig warmes Wasser, wie es durch Mischen gleicher Mengen von kochendem, z. B. Kondenswasser, mit kaltem resultiert. Wenn irgend möglich, soll das für die Grundierung verwendete Wasser kalkfrei sein, und es wird meist gelingen, im Laufe des Tages so viel Kondenswasser zu sammeln, als man am folgenden Tage für die Grundierung braucht.

Nachdem man das Beizenfaß bis zur Marke gefüllt hat, löst man zunächst das Türkischrotöl darin auf. War das Öl vollständig neutralisiert und das Wasser kalkfrei, so erhält man rasch eine klare Lösung. Bleibt sie aber milchig, so versucht man zunächst mit einer herausgeschöpften, abgemessenen Probe, ob bei weiterem Laugenzusatz eine Klärung eintritt, ermittelt die erforderliche Laugenmenge und setzt dann das der ganzen Portion entsprechende Quantum unter Rühren zu, wobei man jeden Überschuß vermeidet, bis die Lösung klar geworden ist. Ammoniak darf keinesfalls dazu genommen werden.

Muß man mit hartem Wasser arbeiten oder ist das Öl nicht richtig hergestellt, so wird man keine vollständige Klärung erreichen. In diesem Falle versetzt man eine Probe so lange mit Lauge, bis ein weiterer Zusatz keine Änderung mehr bewirkt; dann ermittelt man annähernd die auf den ganzen Ansatz entfallende Menge und setzt davon so lange unter tüchtigem Rühren zu, bis eine herausgeschöpfte Probe, unter gleichen Bedingungen betrachtet, dieselbe Beschaffenheit zeigt wie die erste, schon mit einem großen Überschusse versetzte Brühe.

Bei folgenden Partien ist es dann besser, die so ermittelte Laugenmenge ganz oder teilweise dem Wasser vor Zusatz des Öles beizufügen, um die Bildung von schlammigen Kalkseifen tunlichst zu verhindern.

Da wir die Beschaffenheit und Herstellung der Ölpräparate schon eingehend behandelt haben, möchte ich hier nur noch bemerken, daß ein Arbeiten mit Grundierungen, die durch ausgeschiedene Kalkseifen getrübt sind, unter allen Umständen stark abreibende Färbungen liefert; denn es ist nicht zu hindern, daß sich dieselben an den Flaum des Garnes anheften und ebenfalls mit Naphthol getränkt sind, so daß beim Entwickeln darauf Azofarbstoff gebildet wird, der natürlich beim Waschen und Reiben mit seiner Unterlage losgerissen wird und eine schlechte Reibechtheit bedingt.

Heute hat man ja in den Monopolseifen der Firma Stockhausen und Traiser in Krefeld Ölpräparate, die auch in hartem Wasser anwendbar sind, aber zur Zeit, wo der Azoartikel ausgearbeitet wurde, gab es nur Rotöle und Rizinus-Seifen.

Ölmenge in der Grundierung.

Bezüglich der Ölmenge in der Grundierung ist zu bemerken, daß eine Reduktion derselben unter die angegebene Menge um $^1/_6$ sich bei scharfem Schleudern schon im fertigen Garn merklich macht, obwohl man mit Rücksicht auf den erzielbaren Farblohn mitunter gezwungen ist, billigere Farben mit entsprechend weniger Öl zu färben.

Zu bemerken ist daß bei Monopolseife die Ausgiebigkeit im Verhältnis zum Fettgehalt eine größere ist als bei gewöhnlichem Rotöl, so daß man von derselben beträchtlich weniger nehmen kann. Eine Erhöhung der Ölmenge, etwa mit Rücksicht auf größere Egalität beim Abwinden, gibt der Farbe zwar mehr Glanz, macht sie aber auch wieder gelber und verteuert die Materialkosten erheblich, so daß man praktisch keine Veranlassung haben wird, über die in den folgenden Tabellen für die Bereitung der Grundierbäder gegebenen Ölmengen hinauszugehen (S. 88, 89 und 93).

Der allgemeinen Anwendbarkeit wegen habe ich denselben ein Natron-Türkischrotöl von 60% Fettgehalt und einer Neutralisation, wie sie dem von Schmitz gelieferten Natronöl entspricht, zugrunde gelegt. Unter Berücksichtigung der bereits gegebenen Erörterungen wird es in speziellen Fällen leicht sein, die Umrechnung auf ein anderes Produkt, z. B. Monopolseife, vorzunehmen. Für die Volumenberechnung

bemerke ich noch, daß 1 kg Naphthol eine Volumenzunahme von $^1/_2$ l bewirkt und daß 1 kg Rotöl 920—940 ccm entspricht.

Fertigstellung und Anwendung der Grundierbrühe.

Hat man nun diese beiden Bestandteile für sich gelöst, so gießt man endlich die klare Naphtholnatriumlösung in die möglichst klare Ölbrühe, rührt gut durch und hat die Grundierbrühe gebrauchsfertig, wobei man das Gesamtvolumen mittelst einer Marke am Faß oder eines Maßstabes kontrolliert.

Sollte beim Mischen abermals eine Trübung auftreten, so war das Öl noch nicht vollständig neutralisiert und entzieht nun dem Naphthol sein Alkali. Man ermittelt wieder in der beschriebenen Weise, ob ein Laugenzusatz klärt und wieviel man braucht, bis die Brühe klar und bräunlichgelb erscheint. Bei hartem Wasser bleibt sie stets milchig oder im besten Falle opalisierend.

Man bereitet stets nur so viel, als dem Tagesbedarf entspricht. Der Ansatz kann, wenn alles vorbereitet und das Geschirr in Ordnung war, in einer halben Stunde fix und fertig in der Färberei stehen.

Hat man gefunden, daß das Öl zu wenig neutralisiert war, so wird man natürlich, solange man die gleiche Ölsorte benutzt, gleich beim Lösen desselben entsprechend mehr Lauge zugeben. Kommt wieder ein anderes Ölfaß oder eine andere Lieferung an die Reihe, so muß man bei dem ersten damit hergestellten Ansatz dieses Verhältnis neuerdings kontrollieren und nötigenfalls abändern.

Beim Passieren färbt sich die Brühe allmählich dunkler, wird trüb und schmutzig, so daß man den Rest, der nach dem Grundieren der Partie übrig bleibt, meist wegschüttet oder nur zum Imprägnieren der Trockenstangen benützt. Das erforderliche Quantum läßt sich berechnen aus der notwendigen Standflotte und der Nachbesserung. Eine merkliche Stärkenänderung der Flotte findet beim Passieren nicht statt, solange man das Volumen konstant hält, wie man sich überzeugen kann, wenn man z. B. bei einer Partie von 1000 Pfd. das erste und letzte Pfund beim Grundieren bezeichnet und dann beide zusammen entwickelt.

Erst wenn man versuchen will, die letzte Standflotte in der Weise aufzuarbeiten, daß man noch einpfündig und zuletzt halb- und viertelpfündig passiert, also die Brühe richtig „auftunkt", werden die letzten Strähne etwas heller. Es hat indessen zu wenig praktischen Wert, hierüber Studien anzustellen und eine starke Nachbesserung auszumitteln, um dies auszugleichen, da bei einer solchen Arbeitsweise der Lohn schließlich mehr ausmacht, wie die Ersparnis an Material.

Arbeitet man auf 2 oder mehr Terrinen oder auf einer Passiermaschine, so kann man die Restanten noch weiter ausnutzen, indem man zuletzt nur mehr in einer Terrine bezw. auf einer Seite der Maschine arbeitet und die Standflotte der anderen Terrinen oder des 2. Troges als

Nachbesserung benutzt. Dies ist besonders dann notwendig, wenn man eine Passiermaschine mit sehr großem Trog, wie z. B. die Hauboldsche, verwendet.

Schließlich hat man nur die Füllung einer Terrine oder eines Troges übrig, und der Verlust wird relativ um so kleiner sein, je höher die Tagesproduktion wird.

Das Färben in kleinen Posten stellt sich daher immer teurer, da man hierbei leicht $^1/_3$—$^1/_4$ der effektiv verbrauchten Flotte als Verlust ansehen muß, während er bei großen Partien weniger wie $^1/_{10}$ sein kann.

Bei kontinuierlichem Betriebe würde es notwendig sein, die Standflotte nach je 6 Std. behufs Reinigung von Flaum, Schlamm und sonstigen Trübungen und Verunreinigungen zu filtrieren.

Kombinierte Grundierung und Merzerisation.

Die beim Färben im großen wiederholt gemachte Beobachtung, daß bei Verwendung von sonst ganz gleicher Ware und gleichen Materialien bisweilen Partien von auffallend schönerer und blauerer Farbe vorkommen, brachte mich auf die Vermutung, daß hierbei ein gewisser Merzerisationseffekt mitspiele, was durchaus nicht unwahrscheinlich ist, da das Naphtholnatrium ja ein stark alkalischer Körper ist und, wenn es während des Eintrocknens eine bestimmte Konzentration erreicht hat, auch gewiß auf die Faser merzerisierend einwirken kann.

Versuche, diesen Effekt absichtlich herbeizuführen, indem man bei Beginn des Trocknens die Temperatur möglichst hoch hielt und durch raschen Luftwechsel den größten Teil des im Garn enthaltenen Wassers in kurzer Zeit zu verdampfen suchte, worauf man dann die Temperatur etwas sinken und die Feuchtigkeit der Luft sich anreichern ließ, um der nun konzentrierteren Lauge Gelegenheit zur Einwirkung auf die Faser zu bieten, ehe man durch abermalige Temperatursteigerung und Luftwechsel fertig trocknete, ergaben auch nur Zufallsresultate, da es außerordentlich schwer ist, alle Bedingungen überhaupt nur exakt zu ermitteln, und noch schwerer, dieselben bei einer Wiederholung genau so einzuhalten.

Da sich also dieser Weg als praktisch nicht gangbar erwies, versuchte ich, die Hygroskopizität der grundierten Faser zu ändern, indem ich zunächst anstatt Natronlauge zum Lösen des Naphthols die äquivalente Menge reiner Kalilauge benutzte und mir außerdem ein Rotöl herstellte, das, anstatt mit Natronlauge, mit der entsprechenden Menge Kalilauge neutralisiert war (Kaliöl). Der Effekt stand jedoch zu den wesentlich höheren Materialkosten in keinem solchen Verhältnisse, daß die Verwendung von Kali hierdurch gerechtfertigt wäre.

Da auch Zusätze von Wasserglas zur Lauge von Einfluß auf deren Merzerisationsvermögen sind (Verfahren von Dr. Tubbe-Augsburg), so versuchte ich auch den Grundierungen etwas Wasserglas zuzusetzen; aber schon bei 4 ccm Wasserglas von 40° Bé. pro Liter Brühe tritt Aus-

scheidung von Kieselsäure in Flocken ein. Auch sonst ist kein Effekt festzustellen.

Hier wären auch einige interessante Versuche zu erwähnen, die Dr. G. Ullmann Anfang 1900 in Rotkosteletz machte, um das Grundieren mit einem Merzerisieren zu kombinieren.

Er versuchte, das Garn in einer auf + 2° C. gekühlten Natronlauge von 22° Bé., welche das nötige Naphtholquantum enthielt, gleichzeitig zu grundieren und zu merzerisieren, worauf dann unter Spannung getrocknet und in einer stark sauren Diazolösung entwickelt wurde. Da Rotöl unter diesen Verhältnissen ausgesalzen wird und auch die Rizinusseife schwer löslich ist, versuchte er vorher mit Ammoniaköl zu präparieren und das Öl durch ein folgendes Trocknen zu fixieren, ehe das Garn in die naphtholhaltige Lauge gebracht wurde.

Eine Erleichterung des Trocknens könnte dann dadurch erreicht werden, daß man — ähnlich wie dies v. Niedernhäusern in Rappoltsweiler (Elsaß) zur Fixierung von Tonerde-Natron tut — während des Trocknens gasförmige Kohlensäure einwirken läßt und hierdurch das hygroskopische Ätzalkali in leicht eintrocknendes Karbonat überführt.

Für den Säureverbrauch im Entwicklungsbade bliebe es sich natürlich gleich, ob freies oder kohlensaures Alkali hinzugebracht wird; nur hätte man im letzten Falle eine starke Gasentwicklung in der Diazobrühe, was nach den in der Einleitung erwähnten Untersuchungen für die Haltbarkeit schädlich ist.

Wenn auch die Versuche nicht zu einem praktisch anwendbaren Verfahren geführt haben, so glaubte ich sie doch hier kurz besprechen zu sollen, da man sich durch die Kenntnis von bereits durchgeführten Versuchen eine aussichtslose Wiederholung derselben ersparen und oft auch durch das Studium negativer Proben zur Auffindung von Wegen und Methoden gelangen kann, die zu positiven Resultaten führen.

4. Konzentration des Grundierbades und molekulare Verhältnisse.

Während man früher meist nur 14,5 g Naphthol pro Liter Grundierbrühe anwendete, ging man später in der Stückfärberei auf 25 g. In der Garnfärberei genügt unter normalen Verhältnissen eine Stärke von 22,5 g Naphthol R (entsprechend 22 g gew. Beta-Naphthol), und man wird nur ausnahmsweise darüber hinaus, bei Naphthol R auf 25 g, bei gewöhnlichem Beta-Naphthol bis 30 g gehen. Nach Bedarf kann man bis 16 g Naphthol bezw. der entsprechenden Menge Naphthol R abschwächen. Mit 14 g erhält man schon eine sehr magere Farbe. Weiter ist noch zu beachten, daß feine Garne und Zwirne stärkere Flotten brauchen als grobe, weiche und offene Garne.

Eine Verstärkung der Farbe durch schwächeres Winden oder Schleudern würde auf Kosten der Reibechtheit geschehen und außerdem

das Trocknen in bezug auf Dauer und Dampfverbrauch entsprechend der größeren Wassermenge erschweren und verteuern.

Je schärfer man das grundierte Garn schleudern oder abwinden kann, um so leichter und rascher erfolgt das Trocknen und um so reibechter wird das fertige Rot, so daß von diesem Standpunkte die Anwendung der früher in der Türkischrotfärberei gebräuchlichen hydraulischen Pressen, die eine Entwässerung auf 25—30 % gestatten, vorteilhaft wäre, wenn nicht die hohen Anschaffungskosten und die geringe Produktion derselben einer Anwendung für gewöhnliche Farben im Wege stünden. Dagegen kann die Arbeit mit der Presse, sofern man eine solche hat, dann am Platze sein, wenn es sich z. B. darum handelt, auf feinem, merzerisiertem Garn ein Rot zu färben, das Glanz und Reibechtheit möglichst wenig beeinträchtigt.

Natürlich muß dann die Konzentration so hoch gewählt sein, daß nach dem Pressen noch genug Naphthol und Öl am Faden bleibt, um ein sattes Rot zu geben.

Was das molekulare Verhältnis zwischen Naphthol und Lauge betrifft, so hat sich bei Verwendung von Naphthol R, welches für die Garnfärberei viel mehr angewendet wird als das gewöhnliche Beta-Naphthol, auf experimentellem Wege ergeben, daß man das beste Rot erhält, wenn man pro Liter Grundierung auf 22,5 g Naphthol R 38,54 ccm Natronlauge von 22° Bé. oder 45,48 g Natronlauge von 22° Bé. anwendet, was bei chemisch reiner Lauge (188 g $NaOH$ pro Liter) 7,24 g $NaOH$ entsprechen würde, während die kurante Handelsware bei dieser Dichte meist nicht viel stärker wie 4fach normal (= 160 g $NaOH$ im Liter) ist, in welchem Falle obige Menge nur 6,17 g $NaOH$ enthält.

Da nun die im Naphthol R enthaltenen 5,9 % Natronsalz der F-Säure keine Lauge mehr brauchen, erfordern die restierenden 21,15 g Naphthol (indem das Molekül desselben 144 ist und 40 $NaOH$ braucht) 5,9 g $NaOH$, so daß also auch bei bloß 4fach normaler Lauge noch ein kleiner Alkali-Überschuß von 0,27 g vorhanden bleibt, während derselbe bei chemisch reiner Lauge 1,34 g $NaOH$ oder nahezu $^1/_{30}$ Molekül beträgt.

10 l Grundierbrühe enthalten somit annähernd $1^1/_2$ Molek. Naphthol und $1^1/_2 + {}^1/_3$ Molek. Ätznatron, wobei man sich das Verhältnis mit einer für die Praxis hinreichenden Genauigkeit leicht in der Form merken kann, daß, bezogen auf Naphthol R, die doppelte Gewichtsmenge von 22grädiger Natronlauge erforderlich ist (genau das 2,02fache).

Beim gewöhnlichen Beta-Naphthol würde man theoretisch auf 1 Molek. = 144 g je nach der Reinheit der Lauge 250—215 ccm brauchen, was 1 Molek. = 40 g $NaOH$ entspricht; der Versuch ergibt aber, daß man auch mit einer geringeren Menge, nämlich bloß 190 ccm handelsüblicher Ware, schon klare Lösungen erhalten kann, wenn man kochend arbeitet, während beim Abkühlen sofort eine kristallinische Ausscheidung auftritt.

Für die Zwecke der Garnfärberei sind, wie schon bemerkt, solche Lösungen unbrauchbar. Dagegen soll man im letzteren Falle den Überschuß möglichst klein nehmen; ich habe mit 205 ccm Natronlauge von 22° Bé. (ziemlich reine Ware) pro 144 g Naphthol eine schönere Farbe erzielt als mit der doppelten Gewichtsmenge bezw. 245 ccm. Man wird daher, wenn an Stelle von Naphthol R gewöhnliches Naphthol benutzt werden soll, mit Rücksicht darauf, daß letzteres um 5,9 % mehr alkaliverbrauchende Substanz enthält, im Verhältnis 100 : 83 die Laugenmenge reduzieren.

Um nun aber auch für diesen Fall die folgenden Tabellen benutzen zu können, ohne jedesmal erst eine Umrechnung der Laugen und Wassermengen vornehmen zu müssen, braucht man nur zum Lösen des Naphthols anstatt einer 22grädigen Läuge eine solche von 19 bis höchstens 20° Bé. zu verwenden, wobei dann der Gehalt an $NaOH$ im Liter im obigen Verhältnis kleiner ist.[1])

Da aber, wie schon bemerkt, in der Garnfärberei ein möglichst blaustichiges Rot gebraucht wird und daher zum weitaus größten Teile mit Naphthol R gearbeitet wird, habe ich von der Umrechnung der ganzen Tabellen abgesehen, und es dürfte der gegebene Hinweis genügen.

Bezüglich der Verwendung von Nuanciersalz R von Cassella in Mischung mit Beta-Naphthol möchte ich im Anschlusse an die molekularen Verhältnisse der Grundierbäder folgendes bemerken:

Wie schon erwähnt, wird nur eine geringe Menge des an sich wasserlöslichen Azofarbstoffs aus Diazo-Nitranilin und F-Säure auf der Faser fixiert, während größere Mengen beim Seifen abgezogen werden. Diesem Umstand ist auch bei der Zusammensetzung des Naphthols R der Höchster Farbwerke Rechnung getragen worden, indem dasselbe nur 5 % freie F-Säure (als Natronsalz) enthält.

Die Firma L. Cassella ging jedoch im Zusatz fast doppelt so hoch und empfahl im ersten Zirkular über Nitrazol auf Stück und für Druck (No. 1846) im Juli 1897 folgende Grundierung:

2250 g Beta-Naphthol und 250 g Nuanciersalz, also $^1/_{10}$ von ersterem bezw. $^1/_{11}$ = ca. 9 % der Gesamtmenge sollen mit 2500 ccm Natronlauge von 40° Bé. (gleich 6150 ccm = 7255 g Lauge von 22° Bé.) angerührt und dann durch Übergießen mit 3750 ccm kochendem und 3250 ccm kaltem Wasser in Lösung gebracht werden.

Auf die Unzweckmäßigkeit dieser Arbeitsweise habe ich schon bei der Herstellung der Grundierbrühen hingewiesen; hier interessiert uns zunächst das Alkaliverhältnis, welches einen großen Überschuß aufweist. Da aber später in der Brühe 5 kg Rizinusseife gelöst werden sollen, welche, nach der ebenfalls schon besprochenen Vorschrift bereitet, noch halb sauer sind und pro Kilogramm ca. 50 g $NaOH$ brauchen, so wird von dem vorhandenen Alkali

---

[1]) Selbstverständlich darf man dann nur die Volumenangaben benutzen, die Gewichte gelten ausschließlich für 22grädige Lauge und wären für schwächere Laugen um 30 g pro Liter zu hoch.

eine Menge von 250 g Ätznatron, was ca. 1400 ccm Lauge von 22° Bé. entspricht, zur vollständigen Neutralisation der Seife verbraucht, so daß für das Naphthol 6150 — 1400 = 4750 ccm = 5600 g Lauge von 22° Bé. übrig bleiben, was einen effektiven Überschuß von 11 % ergibt.

In einem gleichfalls vom Juli 1897 datierten Zirkular über Nitrazol auf Garn (No. 1840) finden sich wieder etwas andere Verhältnisse:

900 g Beta-Naphthol sollen mit 104 g Nuanciersalz (also $^1/_9$ vom Naphthol oder $^1/_{10}$ der Gesamtmenge) gemischt, mit 1050 ccm Natronlauge von 37° Bé. angerührt und sodann mit 1500 ccm kochendem und 1250 ccm kaltem Wasser in Lösung gebracht werden. Dies entspricht 2450 ccm Lauge von 22° Bé., und es gibt mit Rücksicht auf den folgenden Zusatz von 2550 g Rizinusseife die obige Berechnung der Laugenverteilung auf Seife und Naphthol hier nur einen Laugenüberschuß von 1,4 %. Allerdings werden Rezepte für den Praktiker dadurch nicht handlicher, wenn man in jedem andere Konzentrationen der Agenzien vorschreibt, da das jedesmalige Umrechnen zeitraubend ist und leicht dabei Fehler oder Irrtümer vorkommen können.

In einem späteren Zirkular No. 2069 derselben Firma vom November 1899 finden sich für Garnfärberei folgende beiden Grundierungen angegeben:

Bei Verwendung von gewöhnlichem Beta-Naphthol sollen 1000 g Naphthol mit 1000 g (also nicht ccm) Lauge von 40° Bé. angerührt werden. Dies repräsentiert einen Gehalt von 350 g $NaOH$, wovon, da 1 kg Naphthol nahezu 7 Molekülen entspricht, auch 7 Molek. = 280 g $NaOH$ verbraucht werden, so daß für die Neutralisation der Seife nur 70 g übrig blieben, während die zuzusetzende Seifenmenge von 2500 g, wie früher ermittelt, 125 g braucht und wir daher zu wenig Ätznatron hätten.

Für die zweite Grundierung wird angegeben, 1000 g Beta-Naphthol mit 110 g (also $^1/_9$) Nuanciersalz in 1110 g Natronlauge von 40° Bé. zu lösen.

Zunächst wäre zu bemerken, daß es sich hier um zwei Grundierungen von verschiedener Stärke handelt, worauf aber bei den folgenden Angaben über die Entwicklung keine Rücksicht genommen ist — ein Fehler, dessen Konsequenzen wir später noch näher zu besprechen haben werden.

Da das F-Salz kein Alkali konsumiert, haben wir hier 390 g Ätznatron für Naphthol und Seife, so daß, wenn wir für das Naphthol die 7 Molek. mit 280 g abziehen, für die Seife noch 110 g restieren, was in manchen Fällen, wo die zum Abscheiden der Seife benutzte Salzsäure etwas schwächer war oder beim Zusatz derselben zur heißen Lösung etwas mehr verflüchtigte, hinreichend sein kann.

Allerdings ist hierbei kaum ein merklicher Überschuß an Alkali, wie er sich bei Naphthol R als vorteilhaft erwiesen hat, anzunehmen. Das Rezept dürfte überhaupt nur mit der Nuanciersalzmischung ausgearbeitet und dann die einfache Naphtholgrundierung als Ergänzung ohne weiteren Versuch berechnet sein. In dem 1902 von derselben Firma herausgegebenen schönen Werke über: Das Färben der Baumwolle und verwandter Fasern mit den Farbstoffen von L. Cassella & Co. ist auch ein Kapitel über Nitranilinrot S. 243, worin der Zusatz von Nuanciersalz auf $^1/_{12}$ der Naphtholmenge angegeben und mit Rücksicht auf die Echtheit der Farbe von größeren Zusätzen abgeraten

wird. Für die Grundierung werden die beiden letzterwähnten Rezepte gegeben, jedoch mit dem Unterschiede, daß für Blaustich auf 1000 g Beta-Naphthol nur mehr 85 g Nuanciersalz zu nehmen sind. Die Laugenmenge ist 1100 g anstatt 1110, also um 1 % weniger, was nicht wesentlich ist.

Später empfahl diese Firma zum Ersatz des Höchster Naphthol R die Mischung aus 915 g Beta-Naphthol und 85 g Nuanciersalz R und gab den Gehalt an letzterem in der obigen Handelsmarke mit 8—8,5 % an.

Ich habe bei wiederholten Versuchen im großen folgende Verhältnisse angewendet:

Einerseits 2055 g Naphthol R, andererseits 1930 g Beta-Naphthol und 125 g Nuanciersalz R (ca. 6 %) mit 20 l Wasser und 3520 ccm Natronlauge von 22° Bé., und gefunden, daß in jenen Fällen, wo man mit dieser Menge keinen Effekt im Blaustich oder mitunter sogar eine trübere Farbe erzielt, auch eine Erhöhung der Nuanciersalzmenge auf 10 % zwecklos ist, höchstens daß man im letzten Falle mehr in der Seife verliert und eine im ganzen hellere Farbe erhält.

Es dürfte dies in einem mitunter merklichen Gehalt an Dioxynaphthalin seinen Grund haben. Da nun die Verwendung von Nuanciersalz bezüglich der Kosten heute kaum einen Vorteil bietet, indem sich bei einem Naphtholpreise von 80 Pf. und Nuanciersalzpreise von 4 M. pro Kilo eine 6 %ige Mischung auf 75 plus 24 = 99 Pf. stellt und man fertig gemischtes Naphthol R auch schon für 100—105 Pf. beziehen kann, wobei man eine Wägung und die Möglichkeit von Fehlern bei derselben, ein Vergessen oder Doppeltzugeben erspart, so wird man im allgemeinen vorziehen, mit Naphthol R zu arbeiten. Seitens der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld wird in einer 1903 herausgegebenen Broschüre über Nitranilinrot für Blaustich ein Naphthol AR empfohlen, das man ohne weitere Änderung der Rezepte anstatt Beta-Naphthol nehmen könne, da sein Gehalt derselbe sei.

Letztere Angabe ist wohl nur annähernd möglich, da durch Zusatz eines Körpers mit einem höheren Molekulargewicht die äquivalente Naphtholmenge, wie wir dies bei der R-Marke gesehen haben, eine entsprechend kleinere sein muß.

5. Laubers Antimonoxyd-Natron und Naphthol LC von Elberfeld.

Nach Beobachtungen von Lauber und Caberti wirkt ein Zusatz alkalischer Antimonlösungen zu Naphtholgrundierungen günstig auf die Luftbeständigkeit der naphtholierten Ware. Während dieselbe sonst beim Liegen sehr rasch nachdunkelt und im Druck ein schlechteres Weiß, sowie auch ein trüberes Rot gibt und man gezwungen ist, die Ware noch am selben Tage zu drucken und auszufärben, wird es bei Zusatz solcher alkalischen Antimonlösungen möglich, die naphtholierten Stücke tagelang an einem kühlen und trockenen Raume aufzubewahren,

so daß man die Ware in Vorrat naphtholieren und nach Bedarf wegdrucken kann.[1])

Die Sache wäre auch für die Garnfärberei von Interesse, hat aber den Nachteil einer gelberen Farbe und außerdem eines wesentlich höheren Preises, so daß man davon in der Praxis keinen Gebrauch macht.

Die Elberfelder Farbenfabriken bringen ein antimonhaltiges Präparat von nicht näher bekannter Herstellungsweise und Zusammensetzung als Naphthol LC in Form einer 33 $^0/_0$igen Paste in den Handel.

Da eine solche Präparation aber vorteilhaft benutzt werden kann, um die Garntrockenstangen damit einzureiben, damit sich später keine braunen Stockstreifen im Garne bilden, so kann man die restierenden Standflotten vom Färben durch Zusatz einer alkalischen Antimonlösung hierzu brauchbar machen. Eine solche Antimonlösung wird in folgender Weise bereitet: 157 g Antimonchlorür, $SbCl_3$, werden in wenig Wasser gelöst und mit der Lösung von 110,5 g Solvaysoda kochend gefällt; der erhaltene Niederschlag von Antimonoxydhydrat wird gut ausgewaschen, abfiltriert oder noch besser abgepreßt und die noch feuchte Masse in der folgenden Mischung bei 80^0 C. gelöst: 100 g Glyzerin 28^0 Bé., 120 ccm Wasser destilliert, 120 g festes Ätznatron, welche man vorher bereitet und bis 80^0 C. abgekühlt hat.

Nach erfolgter Lösung stellt man durch Zusatz von destilliertem Wasser auf 40^0 Bé. Die Präparation erfordert mehr Lauge als sonst, damit kein Antimon ausfällt. Man rechnet dann pro Liter für 20 g Naphthol, 45 ccm Lauge 22grädig (50 g Rotöl) und 5—10 ccm Antimonoxydnatronlösung von 40^0 Bé. (Bei Zusatz zu mormaler Präparation muß man vorher die Laugenmenge entsprechend erhöhen.)

6. Zusatz von Verdickungsmitteln zur Grundierung.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, hat man schon beim Beginn der Azofärberei versucht, dem Grundierungsbade Verdickungsmittel, und zwar speziell Gummiwasser zuzusetzen, in der Absicht, hierdurch sowohl die Egalität zu verbessern, wie auch die Reibechtheit der Farbe zu erhöhen.

Einen tatsächlichen Erfolg hat man jedoch mit solchen Produkten, die auch nach dem Eintrocknen in kaltem Wasser löslich sind, wie Gummi oder Dextrin, in der Praxis nicht erzielt, dagegen fand ich bei Anwendung von Zusätzen, die in kaltem Wasser nur aufquellen und sich erst in heißem Wasser lösen, eine entschieden günstige Wirkung, indem hierdurch das Naphtholnatrium im kalten Entwicklungsbade gegen ein zu rasches Auswaschen bezw. Herausdiffundieren etwas geschützt wird.

[1]) Nach Versuchen, die von verschiedenen Seiten bestätigt wurden, bewirkt besonders ein größerer Gehalt an Alpha-Naphthol rascheres und stärkeres Nachdunkeln.

Am geeignetsten hat sich in dieser Beziehung ein Zusatz von Leim erwiesen, von dem man auf 100 l Grundierbrühe 1 kg anwenden kann, indem man ihn vorher in 10 l Wasser kochend löst und diese Lösung zum geklärten Ölansatze, für den man entsprechend weniger Wasser genommen hat, durch ein Sieb, um etwa vorhandene ungelöste Teile zurückzuhalten, zugibt, worauf man zuletzt die Naphthollösung beifügt.

Eine solche 1% Leim enthaltende Grundierung zeigt selbst beim vollständigen Erkalten keine Neigung zum Gerinnen, läßt sich kalt ebenso gut abschleudern wie eine Grundierung ohne Leim und gibt auch beim Trocknen keinerlei Anstände durch Zusammenkleben von Fäden oder Ankleben derselben an den Trockenstöcken. Beim Entwickeln besteht im Netzen kaum ein Unterschied gegenüber einer leimfreien Grundierung, hingegen zeigt das fertige Garn eine frischere Farbe; in Reibechtheit ist kein nennenswerter Unterschied zugunsten des Leims, wohl aber ist die Waschechtheit etwas besser, und vor allem bleibt das Rot beim Kochen mit Seife oder Seife und Soda viel frischer und voller als eine Farbe ohne Leim.

Nach Mitteilung von Färbern, welche die Sache weiter verfolgt haben, ist auch ein ähnlicher günstiger Effekt durch Zusatz von gut verkochtem Stärkekleister zur Grundierbrühe zu erzielen, indem die Farbe gleichzeitig blaustichiger und waschechter werden soll.

Da eingetrockneter Kleister auch in kaltem Wasser nur quellen wird, so ist es erklärlich, daß ein ähnlicher Erfolg wie mit Leim hier zu erreichen sein kann, doch sind dazu größere Mengen erforderlich, wodurch andererseits das Netzen im Entwicklungsbade erschwert werden muß.

Unter Verwendung einer leimhaltigen Grundierung ist es mir gelungen, das Rot auch auf Kreuzspulen in mechanischen Apparaten zu färben, und es ist die weitere Möglichkeit vorhanden, durch Steigerung der Leimmenge eine Grundierung zu erhalten, die, heiß angewendet, klar und dünnflüssig ist und somit nicht nur das Imprägnieren im Apparat, sondern auch ein unmittelbar folgendes Absaugen oder Schleudern gestattet, dann aber beim Erkalten gerinnt und auf diese Weise das Trocknen der Spulen überflüssig macht, wodurch man die Anhäufung und Bräunung des Naphthols in den äußeren Schichten, welche beim Trocknen stets stattfindet, sowie den ganzen langwierigen Trockenprozeß vermeiden und ein lebhafteres Rot erzielen würde.

Die Einwirkung von Formaldehyd-Dämpfen wäre gleichfalls ein Mittel, den Leim zu fixieren und das Naphtholnatrium auf der Faser auch ohne Trocknen genügend zu befestigen.

Ich hatte zwar noch keine Gelegenheit, diesbezügliche Versuche im großen zu machen, aber bei den immer wiederkehrenden Wünschen, Nitranilinrot auf Kopsen und Kreuzspulen zu färben, dürfte vielen Interessenten ein solcher Fingerzeig nicht unerwünscht sein.

Für Strangfärberei hätten solche Brühen weniger Wert, da ein Erkalten und Gerinnen vor dem Schleudern nicht zu vermeiden wäre und der Effekt des Schleuderns zu sehr von der Temperatur abhängen würde.

Nachdem man in der Druckerei für gewisse Reserven mit gutem Erfolg eine Grundierung angewendet hat, welche gar kein Ölpräparat, sondern als Ersatz dafür Tragantwasser enthält, habe ich auch einen diesbezüglichen Versuch mit loser Baumwolle durchgeführt, wobei ich folgende Grundierung anwendete: 1500 g Beta-Naphthol mit 2800 ccm Natronlauge von 22° Bé. und 10 l Tragantwasser (60 g im Liter enthaltend), eingestellt auf 50 l, also mit 30 g Naphthol im Liter.

Das Resultat war jedoch kein befriedigendes, indem die Faser im Entwicklungsbade schwer netzt und trotz der großen Naphtholmenge eine sehr magere und stark gelbstichige Farbe ergibt.

Das Netzen ließe sich wohl durch einen Glyzerinzusatz erleichtern, aber dadurch würde sich der Preis abermals erhöhen und die Nuance wäre immer noch zu gelb. Der hohe Preis des Tragant, welcher behufs Lösung mindestens einen Tag lang in einem Duplexkessel mit Rührwerk gekocht und dann sorgfältig durch ein feines Sieb passiert werden muß, die Umständlichkeit beim Lösen und endlich die bei der Verwendung konstatierten Übelstände haben mich veranlaßt, von weiteren Versuchen in dieser Richtung abzusehen und beim Leim zu bleiben.

7. Sonstige Zusätze zu den Grundierbädern.

Tonerdenatron wurde schon in den ersten Zeiten der Azofärberei als ein neben Rotöl anwendbarer Zusatz zu den Grundierbädern gegeben. Dies dürfte wohl daher stammen, daß man das Rot früher nur auf einer für Türkischrot gebeizten Ware schön und echt zustande brachte.

Wer jedoch Gelegenheit hatte, mit dem in fester Form bezogenen Tonerdenatron zu arbeiten, wird wissen, wie veränderlich in bezug auf Löslichkeit dieser Körper ist, indem durch Anziehung von Kohlensäure aus der Luft Tonerdehydrate, möglicherweise auch basische Karbonate oder teilweise anhydrisch gewordene Oxyde abgeschieden werden, die durch Zugabe von Natronlauge zu den verdünnten Ansätzen selbst bei großen Laugenüberschüssen nur schwer wieder in Lösung zu bringen sind und meist sehr trübe Beizen ergeben, die natürlich auch stark abrußende Färbungen liefern.

Nachdem nun wiederholte Versuche ergeben hatten, daß durch richtige Wahl des Öles das Rot auch ohne Tonerde schön blaustichig wird, so war die Weglassung der Tonerde aus den Grundierbrühen als ein Fortschritt zu begrüßen, und zeugt es daher von einem Mangel an diesbezüglicher Erfahrung oder an Fühlung mit der Praxis, wenn in der von den Elberfelder Farbenfabriken 1903 herausgegebenen Broschüre über Nitranilinrot wieder ein Zusatz von 700—1000 g Tonerdenatron pro ca. 60 l Grundierung empfohlen wird.

Zinnsaures Natron würde sich in gleicher Weise verwenden lassen und ist in bezug auf Löslichkeit etwas weniger empfindlich als Aluminat, stellt sich aber teurer wie dieses und hat meines Wissens im größeren Maße nirgends Anwendung gefunden. Nach den mit zinnhaltigen Entwicklungsbädern gemachten Beobachtungen dürfte es die Nuance auch eher nach der gelben Seite ändern.

Alkalische Kupferlösungen (mit Glyzerin u. Weinsäure) werden in der Druckerei bisweilen den Grundierungen zugesetzt, um mit Nitranilin echte braune Farben zu erhalten. Da man aber in der Garnfärberei über genügend echte und leichter anwendbare braune Farbstoffe verfügt, hat dies für die Garnfärberei weiter kein Interesse.

Ferner wird in der Druckerei sehr häufig und auch bisweilen in der Stückfärberei den Grundierungen essigsaures Natron in größeren Mengen zugesetzt, in der Absicht, damit die zum Kuppeln notwendige Menge des Entwicklungsbades zu neutralisieren, während man dasselbe in seiner Hauptmenge sauer lassen kann, um es weniger zersetzlich zu machen.

Dieser Effekt läßt sich sicher nur beim Drucken erzielen, wo an jede Stelle des naphtholierten Gewebes nur eine durch die Tiefe der Walzengravur genau bestimmte Menge saurer Diazofarbe gebracht wird, welche sich nun durch das dort deponierte essigsaure Natron neutralisieren und hierauf unter den gewünschten günstigeren Bedingungen mit dem Naphthol kuppeln kann.

Annähernd läßt sich dies auch noch in der Stückfärberei erreichen, wenn man mit einem dafür eingerichteten Foulard arbeitet, wobei die Ware nur zwischen den Walzen durchgeht, ohne den Trog zu passieren.

In der Garnfärberei dagegen, wo das Garn in der Entwicklungsbrühe mit einer großen Flüssigkeitsmenge in Berührung kommt, würde das Acetat von der eindringenden Brühe rasch verbraucht und, da eine lebhafte Bewegung stattfindet, die neutralisierte Lösung wieder durch frische, saure Flotte verdrängt und ersetzt sein, ehe die Kupplung erfolgt, so daß man an manchen Stellen vielleicht noch in essigsaurer, an anderen aber schon wieder in mineralsaurer Lösung die Reaktion hätte und demgemäß sehr unegale Färbungen erhielte. Alle diesbezüglichen Versuche, die meist in der Absicht vorgenommen wurden, auf diese Weise mit besser haltbaren Diazobädern arbeiten zu können und die Eiskühlung zu ersparen, haben zu keinem praktisch anwendbaren Verfahren geführt, und jene Azofarben, welche, wie z. B. das Dianisidinblau, diese Arbeitsweise erfordern, sind auf Garn überhaupt unbrauchbar.

Eine weitere Gruppe von Zusätzen sind Reduktionsmittel, welche die Bräunung der naphtholierten Faser beim Trocknen und Dämpfen verhindern sollen und somit gewissermaßen Vorläufer der Lauberschen Antimonpräparation sind.

Am zweckmäßigsten und sichersten scheint mir in dieser Beziehung ein Zusatz von Glykose (Stärkezucker, Sirup)[1]) in Mengen von ca. 50 g pro Liter, welcher speziell in der Druckerei angewendet wird, wenn man nach dem Entwickeln zur Zersetzung des überschüssigen Diazokörpers kurz dämpfen will, um beim folgenden Waschen ein reines Weiß zu erhalten. In der Garnfärberei ist ein solcher Zusatz nicht notwendig. Auch ein Zusatz von Sulfiten in geringer Menge, z. B. 10—15 g Bisulfit zur alkalischen Grundierung pro Liter, soll beim Trocknen von Kopsen oder Kreuzspulen das Braunwerden der äußeren Schichten verhüten, natürlich ohne aber die Anhäufung des herauskapillarisierenden Naphtholnatriums an der Oberfläche hindern zu können. Hierbei ist aber zu beachten, daß ein Überschuß an Sulfit die Bildung des Azofarbstoffes verzögert bezw. hindert, indem es den Diazokörper in nicht mehr kuppelndes Hydrazin verwandelt.

Damit wären wir mit der Besprechung der Substanzen, welche in den Grundierungen angewendet werden, fertig, und möchte ich nur eine Bemerkung anschließen für jene Fälle, in denen man das grundierte Garn nicht zur Herstellung einer Unifärbung, sondern für Flammdruck verwenden will.

Naphtholierung für Garndruck.

In diesem Falle kann man je nach den gestellten Ansprüchen und der Garnsorte sowohl das Rohgarn naphtholieren, wie auch abgekochtes oder gebleichtes Garn verwenden. Rohgarn gibt einen schärferen Druck, gestattet aber der Farbe nicht, so leicht und tief einzudringen. Man wird daher nur bei sehr weichen und offenen oder ganz feinen Garnen auf roh drucken, während man starke und hartgedrehte Garne alkalisch abgekocht oder gebleicht verwenden muß.

Da in allen Fällen ein leichtes Vorstärken der Garne nützlich ist, kann man der Grundierung etwas Stärkekleister, Tragant oder Leim zugeben. Ein Zusatz von Glykose ist mit Rücksicht auf ein möglichst reines Weiß hier gleichfalls zweckmäßig.

Vor allem aber muß man darauf sehen, daß nicht nur die Naphtholbrühe, sondern auch die Geschirre, Terrinen, Windarme und Stöcke, mit denen das Garn in Berührung kommt, ganz rein und frei von Spuren der Entwicklungsbrühe — von der vorhergehenden Operation — sind, da sonst das Garn einen rötlichen Schimmer oder eine helle Lachsfarbe annimmt, die sich nicht mehr beseitigen läßt.

Man muß daher das für Druck bestimmte Garn entweder ganz für sich oder zu Anfang der Partie beizen, solange die Naphtholbeize noch möglichst klar und hell ist, und dafür sorgen, daß es nirgends mit Geräten in Berührung kommt, die auch zum Entwickeln dienen.

[1]) Die verwendeten Produkte müssen frei sein von Chlorkalzium und Chlormagnesium, damit keine Seifenniederschläge im Bade entstehen.

8. Tabelle der Naphthol-Grundierungen für Ia-Farben, 50—250 Pfd., für Handarbeit oder Timmersche Maschine, 22—14 g Naphthol pro Liter.

	Garnmenge	50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Ia-Farbe, normale Stärke (22 g N.).	Naphthol R . . . . g	666	1111	1528	1944	2375
	Heißes Wasser . . . l	7,2	12	16,5	21	25,5
	Natronlauge 22° ccm	1136	1893	2603	3313	4047
	Natronlauge 22° g	1336	2227	3062	3897	4760
	Türk. Rotöl 60 % . g	2960	4933	6783	8633	10545
	Warmes Wasser . . l	17,7	29,5	40,2	51,5	62,6
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . ccm	300	500	700	875	1075
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . g	353	590	826	1033	1270
	Portion l	29,6	49,3	67,5	86,3	104,9
	Materialkosten . . . M.	2,29	3,82	5,16	6,59	8,02
	Preis pro Pfd. . . . Pf.	4,6	3,8	3,5	3,3	3,2
Ia-Farbe, Stärke — 1/11 (20 g N.).	Naphthol R . . . . g	606	1010	1389	1767	2159
	Heißes Wasser . . . l	6,8	11	15,5	19	24
	Natronlauge 22° ccm	1033	1721	2367	3012	3679
	Natronlauge 22° g	1215	2025	2784	3543	4327
	Türk. Rotöl 60 % . g	2691	4485	6166	7848	9586
	Warmes Wasser . . l	18,5	31,2	42,2	54,75	65,6
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . ccm	270	450	630	800	975
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . g	320	530	743	943	1150
	Portion l	29,6	49,3	67,5	86,3	104,9
	Materialkosten . . . M.	2,08	3,47	4,69	6,00	7,29
	Preis pro Pfd. . . . Pf.	4,2	3,5	3,1	3	2,9
Ia-Farbe, Stärke — 2/11 (18 g N.).	Naphthol R . . . . g	545	909	1250	1591	1943
	Heißes Wasser . . . l	6,5	10	14	17,5	21
	Natronlauge 22° ccm	930	1549	2130	2711	3311
	Natronlauge 22° g	1093	1822	2505	3189	3894
	Türk. Rotöl 60 % . g	2422	4036	5550	7064	8628
	Warmes Wasser . . l	19,25	32,9	44,6	57,6	70,2
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . ccm	250	400	540	680	820
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . g	295	471	640	802	964
	Portion l	29,6	49,3	67,5	86,3	104,9
	Materialkosten . . . M.	1,87	3,12	4,22	5,40	6,56
	Preis pro Pfd. . . . Pf.	3,75	3,1	2,8	2,7	2,6

Fortsetzung der vorhergehenden Tabelle:

	Garnmenge	50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Ia-Farbe, Stärke — 3/11 (16 g N.).	Naphthol R . . . . g	485	808	1111	1414	1727
	Heißes Wasser . . . l	6	9	12,5	15,5	19
	Natronlauge 22° ccm	826	1377	1893	2410	2943
	Natronlauge 22° g	972	1620	2227	2834	3461
	Türk. Rotöl 60 % . g	2153	3588	4933	6279	7669
	Warmes Wasser . . l	20,2	34,6	47,1	60,75	73,7
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . . ccm	225	340	500	650	800
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . . g	266	400	590	767	944
	Portion l	29,6	49,3	67,5	86,3	104,9
	Materialkosten . . . M.	1,67	2,77	3,75	4,80	5,83
	Preis pro Pfd. . . . Pf.	3,3	2,8	2,5	2,4	2,3
Ia-Farbe, Stärke — 4/11 (14 g N.).	Naphthol R . . . . g	424	707	972	1237	1511
	Heißes Wasser . . . l	5	8	11	14	16,5
	Natronlauge 22° ccm	723	1205	1656	2108	2575
	Natronlauge 22° g	850	1417	1949	2480	3028
	Türk. Rotöl 60 % . g	1884	3139	4317	5494	6711
	Warmes Wasser . . l	21,6	36,3	49,6	63,6	77,6
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . . ccm	200	330	450	570	700
	Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . . g	236	389	531	673	826
	Portion l	29,6	49,3	67,5	86,3	104,9
	Materialkosten . . . M.	1,46	2,42	3,22	4,20	5,10
	Preis pro Pfd. . . . Pf.	2,9	2,4	2,2	2,1	2,04

Die Ansätze sind berechnet für 12 l Standflotte und 750 ccm Nachbesserung pro 2 Pfd. (wobei nach den letzten 2 Pfd. nicht mehr nachzubessern ist, da man den Rest wegschüttet); bei der Timmerschen Maschine arbeitet man (wenigstens bei den letzten 18 Pfd.) nur auf einem Trog.

Kalkulationspreise: Naphthol R = 1,10 M. pro Kilo, Natronlauge 22° = 6 Pf. pro Liter und Türk. Rotöl 60 % = 50 Pf. pro Kilo.

9. Tabelle für Naphthol-Grundierungen für billigere Farben, 50—250 Pfd., für Handarbeit oder Timmersche Maschine.

Garnmenge		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Farbe II, normale Stärke (22 g N.).						
Naphthol R	g	667	1111	1528	1944	2375
Heißes Wasser . . .	l	7	12	17	21	25
Natronlauge 22°	ccm	1136	1893	2603	3313	4047
	g	1336	2227	3062	3897	4760
Türk. Rotöl 60 % .	g	2000	3333	4584	5832	7125
Warmes Wasser . .	l	19	31,25	42,1	54,7	66,9
Natronlauge 22°	ccm	200	333	458	583	713
(bis klar, ca.) .	g	236	393	541	688	841
Portion	l	29,6	49,4	67,6	86,3	104,9
Materialkosten . . .	M.	1,81	3,02	4,08	5,21	6,34
Preis pro Pfd. . . .	Pf.	3,6	3	2,7	2,6	2,5
Farbe III u. VI, Stärke — 1/11 (20 g N'.						
Naphthol R	g	606	1010	1389	1767	2159
Heißes Wasser . . .	l	7	11	15	19	24
Natronlauge 22°	ccm	1033	1721	2367	3012	3679
	g	1215	2025	2784	3543	4327
Türk. Rotöl 60 % .	g	1818	3030	4167	5301	6477
Warmes Wasser . .	l	19,25	32,8	44,9	57,6	69
Natronlauge 22°	ccm	180	300	420	530	650
(bis klar, ca.) . .	g	212	353	494	624	765
Portion	l	29,6	49,4	67,6	86,3	104,9
Materialkosten . . .	M.	1,65	2,75	3,71	4,74	5,76
Preis pro Pfd. . . .	Pf.	3,3	2,75	2,5	2,4	2,3
Farbe V, Stärke — 3/11 (16 g N.).						
Naphthol R	g	485	808	1111	1414	1727
Heißes Wasser . . .	l	6	9	12,5	15,5	19
Natronlauge 22°	ccm	826	1377	1893	2410	2943
	g	972	1620	2227	2834	3461
Türk. Rotöl 60 % .	g	1455	2424	3333	4242	5181
Warmes Wasser . .	l	21	35,9	48,9	63	76,5
Natronlauge 22°	ccm	150	250	340	430	520
(bis klar, ca.) .	g	177	294	401	507	613
Portion	l	29,6	49,3	67,5	86,3	104,9
Materialkosten . . .	M.	1,32	2,21	2,97	3,80	4,60
Preis pro Pfd. . . .	Pf.	2,6	2,2	2	1,9	1,8

Kalkulationspreise siehe bei der vorhergehenden Tabelle.

Bemerkungen über ökonomisches Arbeiten beim Grundieren.

Wenn sehr sparsam gearbeitet wird, so daß nichts durch Verspritzen verloren geht, genügen sogar schon 700 ccm zur Nachbesserung, so daß man für 250 Pfd. Garn zum Nachbessern 124 mal 0,7 l = 86,8 l braucht, also 6 l erspart und einschl. 12 l Standflotte mit 100 l Brühe arbeiten kann.

Ein anderer Weg, um an Brühe zu sparen, besteht, wie bereits erwähnt, darin, daß man jedesmal anstatt 2 Pfd. einige Schneller mehr, nämlich $2^1/_4$—$2^1/_2$ Pfd. passiert, wobei man dann entsprechend schärfer auswinden kann, so daß in dieser größeren Garnmenge auch nicht mehr als $^3/_4$ l Brühe zurückbleibt und man daher mit dem gleichen Ansatz und in derselben Zeit, d. h. mit demselben Arbeitslohn, entsprechend mehr Garn fertigstellt.

Bei sehr weichen und offenen Garnen ist jedoch in beiden Fällen zu beachten, daß nicht durch ein zu scharfes Winden bereits eine Dehnung des Fadens stattfindet.

Die zweite Methode eignet sich mehr für Fabrikfärbereien, wo man die Fitzung des Garnes nach Bedarf vornehmen kann, was bei Lohnpartien meist nicht zulässig ist. Außerdem hängt der Erfolg auch von der Geschicklichkeit der Arbeiter ab. Ich habe daher bei der Berechnung der Tabellen und Kalkulationen auf diese Momente keine Rücksicht genommen, sondern hierbei nur die unter allen Umständen erreichbaren Verhältnisse zugrunde gelegt.

Es ist dann Sache des Betriebsleiters, zu beurteilen, ob und inwiefern er in seinem Betriebe und unter den speziellen Verhältnissen von solchen Varianten Gebrauch machen kann.

Beim Arbeiten auf Passiermaschinen, speziell des Hauboldschen Systems, ist zu beachten, daß man pro Trog mindestens 25 l Standflotte braucht und daß die Intensität des Auswindens noch mehr von der Garnsorte abhängt wie bei Handarbeit.

Meist sind die Maschinen so gestellt, daß sie in 2 Pfd. Garn 1 l Brühe lassen, und ergibt sich dann, wenn von dieser Menge gar nichts durch Nachwinden von Hand oder Auffangen der Schleuderbrühe wiedergewonnen werden kann, folgender Bedarf an Brühe einschl. Standflotte zum Füllen der Tröge:

Flottenbedarf bei Passier-Maschinen.

Garnmenge Pfd.	Arbeitsweise	Standflotte l	Nachbesserung l	Flottenbedarf l
100	einseitig	25	49	74
200	"	25	99	124
300	zweiseitig	50	149	199
400	"	50	199	249
500	"	50	249	299

Um nun auch auf der Passier-Maschine in bezug auf Flottenbedarf möglichst ökonomisch zu arbeiten, muß man einerseits trachten, mit einer Nachbesserung von 700 ccm pro 2 Pfd. auszukommen, und andererseits zuletzt nur auf einem Troge arbeiten und die sonst im zweiten Trog bleibende Standflotte noch als Nachbesserung für den ersten Trog ausnutzen.

Wenn man durch entsprechende Blechschirme an den Trögen ein Verspritzen tunlichst vermeidet, so kann man mit 24 l Standflotte knapp passieren und braucht für zwei Tröge somit zusammen 48 l.

Wird ferner das Garn zweimal hintereinander passiert, was auch bei ziemlich hart gedrehten Zwirnen genügt, so bringt man 100 Pfd. in 50 Min. durch und verbraucht hierfür an Nachbesserung, eventuell unter Wiedergewinnung von Wind- oder Schleuderbrühe $50 \times 0,7$ l = . 35 l.
Für die zweiten 100 Pfd. wieder 50 Min. und an Brühe . . . . 35 „
„ „ dritten 100 „ „ 50 „ „ „ „ . . . . 35 „
„ „ vierten 100 „ „ 50 „ „ „ „ . . . . 35 „

Somit sind 400 Pfd. passiert in 200 Min. = 3 Std. 20 Min. unter Verbrauch von 188 l Brühe. Es bleiben, wenn wir einen Ansatz von 200 l hatten, somit 12 l übrig, womit man noch 17 mal nachbessern kann.

Man passiert also zunächst auf jeder Seite 9 mal 2 Pfd., wobei man auf einer Seite 9 mal, auf der anderen aber nur 8 mal, zusammen also 17 mal nachbessern muß und somit den Rest von 12 l verbraucht hat, da $17 \times 0,7 = 11,9$ l ist. Die dafür notwendige Zeit ist 18 Min.

Man hat nun von den letzten 100 Pfd. noch $100 - 36 = 64$ Pfd. Garn übrig, das nur mehr auf einer Seite der Maschine passiert werden kann, da man die Standflotte des zweiten Troges (welche, weil man nach dem letzten Passieren nichts mehr zugesetzt hat, nur noch 23,7 l beträgt) zum Nachbessern braucht, wofür $31 \times 0,7$ l = 21,7 l nötig sind, so daß ca. 1,6 l übrig bleiben. Man kommt also mit 200 l Ansatz aus.

Das Passieren von 64 Pfd. auf einer Seite der Maschine erfordert 64 Minuten, somit im ganzen 282 Min. oder fast $4^3/_4$ Std., so daß die Partie, wenn man $^1/_2$ Std. für die Bereitung der Flotte, $^1/_2$ Std. Frühstückspause und $^1/_4$ Std. zum Schleudern der letzten 50 oder 100 Pfd. rechnet, in einem Vormittag von 6 Std. fertig zum Trocknen ist.

Bei den Passiermaschinen mit kleineren Trögen (Zittau, Timmer) kann man bis zum Schluß beiderseitig arbeiten und leicht 600 Pfd. oder bei nur einmaliger Passage bis 1000 Pfd. im Vormittag fertig beizen und schleudern.

10. Tabelle der Grundierungen für 200—500 Pfd. (Passiermaschine).

	Garnmenge		200 Pfd.	250 Pfd.	300 Pfd.	350 Pfd.	400 Pfd.	500 Pfd.
Ia-Farbe, normale Stärke, 200—500 Pfd.	Naphthol R	g	2666	3055	3472	3888	4241	5000
	Heißes Wasser ...	l	28,8	33	37,5	42	45.5	54
	Natronlauge 22°	ccm	4544	5206	5916	6626	7227	8520
		g	5344	6124	6960	7794	8500	10054
	Türk. Rotöl 60 % .	g	11840	13566	15416	17266	18830	23000
	Warmes Wasser ..	l	70,8	81,1	91,8	103,2	112	134,5
	Natronlauge 22°	ccm	1280	1468	1668	1868	2000	2330
	(bis klar, ca.) ..	g	1504	1726	1960	2196	2350	2725
	Portion	l	118,4	135,6	153,8	172,6	187,5	220
	Materialkosten ...	M.	9,04	10,35	11,77	13,22	14,36	16,81
	Preis pro Pfd. ...	Pf.	4,5	4,1	3,9	3,75	3,6	3,4

Vorstehende Tabelle gilt für Passiermaschinen mit großen Trögen (Hauboldsches System) von je 24 l Standflotte und 700 ccm Nachbesserung pro 2 Pfd. bei durchaus beiderseitiger Arbeit; passiert man aber zuletzt 64 Pfd. einseitig, so genügen für 500 Pfd. folgende Ansätze, denen man 2—2,5 kg Leim zugeben kann.

Bei einem Leimpreis von 60 Pf. pro Kilogramm macht dies $^1/_4$—$^1/_3$ Pf. pro Pfund.

11. Tabelle der Grundierungen für 500 Pfd. diverser Stärken (Passiermaschine).

	Stärke		normal	— $^1/_{11}$	— $^2/_{11}$	— $^3/_{11}$	— $^4/_{11}$
Ia-Farbe, diverse Stärken, 500 Pfd.	Naphthol R	g	4524	4113	3702	3290	2879
	Heißes Wasser ...	l	45	41	37	33	29
	Natronlauge 22°	ccm	7709	7008	6307	5606	4905
		g	9067	8243	7418	6594	5770
	Türk. Rotöl 60 % .	g	20086	18260	16434	14608	12782
	Warmes Wasser ..	l	123	130	137	143,75	150,7
	Natronlauge 22°	ccm	1905	1732	1559	1386	1213
	(bis klar, ca.) ..	g	2241	2037	1834	1630	1426
	Portion	l	200	200	200	200	200
	Materialkosten ...	M.	15,28	13,88	12,48	11,08	9,68
	Preis pro Pfd. ...	Pf.	3,1	2,8	2,5	2,2	1,9

12. Tabelle der Grundierungen für billigere Farben, 500 Pfd. (Passiermaschine).

Farben II (norm.), III u. VI ($- {}^1/_{11}$), IV u. V ($- {}^3/_{11}$).

Farbe	II normal	III — $^1/_{11}$	IV — $^3/_{11}$	V — $^3/_{11}$	VI — $^1/_{11}$
Naphthol R . . . . g	4524	4113	3290	3290	Die Grundierung für VI ist identisch mit jener für III.
Heißes Wasser . . . l	45	42,5	33	33	
Natronlauge 22° ccm	7709	7008	5606	5606	
Natronlauge 22° g	9067	8243	6594	6594	
Türk. Rotöl 60% . g	13572	12340	14608	9870	
Warmes Wasser . . l	130	135	143,75	149	
Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . . ccm	1357	1234	1386	1000	
Natronlauge 22° (bis klar, ca.) . . g	1601	1450	1630	1180	
Portion l	200	200	200	200	200
Materialkosten . . . M.	12,08	11,—	11,08	8,84	11,—
Preis pro Pfd. . . . Pf.	2,4	2,2	2,2	1,75	2,2

Grundierung II unterscheidet sich von jener für Ia-Farbe durch geringeren Ölgehalt, III und V sind die zugehörigen Abschwächungen um $^1/_{11}$ resp. $^3/_{11}$.

Grundierung IV ist identisch mit jener für eine um $^3/_{11}$ abgeschwächte Prima-Farbe.

Grundierung VI ist identisch mit III. (Die Unterschiede der Farben mit übereinstimmenden Grundierungen liegen in der Stärke der Entwicklungsbäder.)

Auch hier kann man auf 200 l Brühe 2—2,5 kg Leim zugeben; der Materialpreis erhöht sich hierdurch um $^1/_4$—$^1/_3$ Pf. pro Pfund.

Die Arbeits-Kalkulation wird Gegenstand eines besonderen Kapitels sein; die hier berechneten Materialkosten pro Pfund ergeben, daß man bei großen Partien ökonomischer arbeitet wie bei kleinen Mengen.

13. Verfahren zum Naphtholieren nach K. Mayer in Kagran.

Der Vollständigkeit halber wäre auch noch ein Verfahren zu erwähnen, bei welchem die Naphtholierung nicht durch Foulardieren mit einer Naphtholnatriumlösung und folgendes Trocknen, sondern dadurch erzielt wird, daß man die Ware durch einen mit Naphtholdämpfen erfüllten Raum führt, worin also gewissermaßen das Naphthol durch Sublimation auf die Faser gebracht wird. Praktische Anwendung hat diese jedenfalls originelle Arbeitsmethode selbst in der Stückfärberei nicht gefunden und wäre für Stranggarn überhaupt nicht anwendbar, da das sublimierende Naphthol nur an der Oberfläche der Strähne sitzen würde, so daß dieser kurze Hinweis genügt.

14. Naptholierung durch Dämpfen nach C. Schön und E. Schweitzer in Mülhausen. (D. R.-P.)

Ein ähnliches Verfahren, wie das von Mayer beschriebene, bildet den Gegenstand einer Patent-Anmeldung von Schön und Schweitzer, welche behufs Erzeugung von Nitranilinrot neben bunten Druckfarben die bedruckte, nicht naphtholierte Ware zusammen mit naphtholierten Mitläufern dämpfen und dann sofort in Diazo-Nitranilin entwickeln.

Für die Garnfärberei ist das Prinzip überhaupt nicht anwendbar.

IV. Das Trocknen der grundierten Garne.

I. Vorsichtsmafsregeln beim Trocknen naphtholierter Garne im allgemeinen.

Diese Operation, welche man, wie wir in der Einleitung gesehen haben, anfangs bei Garn überhaupt als überflüssig angesehen hatte, ist von sehr großem Einflusse auf Echtheit und Nuance der erzielten Färbung.

Das grundierte feuchte Garn soll so rasch als möglich, ohne lange in diesem Zustande an Luft und Licht zu liegen, zum Trocknen kommen und hierbei sofort in mit heißer, trockener Luft erfüllte Räume gelangen, so daß es nicht zuerst schwitzt, was ein Auswaschen des Naphtholnatriums aus dem Flaum zur Folge hätte, sondern die Beize muß sofort beginnen einzutrocknen.

Es ist daher darauf zu achten, daß der Trockenraum, mögen es Hängen oder Maschinen sein, im Verhältnis zu der im Garn enthaltenen und zu verdampfenden Wassermasse nicht zu klein ist, und daß durch genügende Ventilation die mit Feuchtigkeit beladene Luft entfernt und durch frische, trockene, heiße Luft ersetzt wird, so daß sich weder im Anfang noch später beim Einhängen der folgenden Partien Feuchtigkeit ansammeln kann.

Da direktes Sonnenlicht das Garn bräunt und später in der fertigen Farbe gelbe Flecken erzeugt, sind vorhandene Fenster durch Läden oder Vorhänge zu schließen. Chlor- und Säuredämpfe zersetzen das Naphtholnatrium und scheiden das Naphthol in freiem Zustande aus, wodurch es dann langsamer und schlechter kuppelt und ein gelbstichigeres Rot liefert, weshalb man streng darauf zu achten hat, daß solche Dämpfe nicht in den Trockenraum eindringen und zum Garn gelangen können.

Diesen Bedingungen kann man am besten entsprechen, wenn man für das Rot eine besondere Trockeneinrichtung hat.

Endlich ist noch zu beachten, daß die Stöcke an den Berührungsstellen dem Garn Beize entziehen und das Auftreten hellerer bis fast weißer Streifen verursachen können. Um dies zu verhindern, benutzt man am besten Stöcke aus hartem Holz, die man vorher, besonders solange sie neu sind, mit alter Grundierbrühe oder noch besser mit einer Art Lauberscher Präparation unter Zusatz eines Antimonsalzes, am einfachsten Brechweinstein und Lauge, 1—2 mal gut einreibt. Sodann hängt

man das Garn auf die noch schwach feuchten Stangen. Bei längerem Gebrauch bildet sich dann eine Kruste, die nichts mehr aufsaugt.

In anderen Färbereien hat sich auch eine Inkrustation durch wiederholte und abwechselnde Anstriche mit Kalkwasser und Wasserglas unter jedesmaligem Eintrocknen gut bewährt, wodurch eine Art Glasur entsteht.

Auf keinen Fall dürfen aber Stöcke benutzt werden, die Säuren oder saure Salze enthalten können. Das in manchen Holzarten enthaltene Harz entfernt man durch ein vorheriges scharfes Trocknen oder Dämpfen und wäscht es dann mit alter Grundierbrühe weg, da sonst Fäden und Fadenbündel verklebt werden und natürlich weiß bleiben.

Die Stöcke dürfen auch nicht mehr für andere Farben benutzt werden, da sie stark alkalisch wirken und z. B. in Farben auf Tanninbeize Flecken erzeugen. Wenn man schon keine eigene Trockenstube oder Maschine für die Naphtholierung hat, soll man wenigstens dafür eine besondere, entsprechend bezeichnete Garnitur Stöcke haben, die nur für diesen Zweck benutzt werden. Eine Sparsamkeit in dieser Beziehung rentiert meistens sehr schlecht, indem man dann sowohl im Rot, wie auch in den anderen Farben, welche auf die Stöcke kommen, fortwährend Anstände wegen Flecken und Streifen hat.

Die Heizung der Trocknerei kann sowohl mittelst Ofenfeuerung (Kaloriferen), wie auch mittelst Dampf, am besten Rippröhren, erfolgen. Man wärmt die Kammer oder den Apparat vorher auf 60° C. an, sorgt für trockene Hitze und bringt dann das Garn hinein.

Zum Trocknen ist eine Zeit von mindestens 2 Std. erforderlich, weil nicht nur das Wasser verdampft werden muß, was bei dem hygroskopischen Charakter des alkalischen Naphtholnatriums und des daneben vorhandenen freien Ätznatrons nicht so leicht und rasch gelingt wie bei reinem Wasser, und weil außerdem durch Einwirkung der heißen Luft auf das bereits trockene Garn eine weitergehende Fixierung des Rotöles stattfinden soll, wenngleich man letztere mit Rücksicht auf das Naphthol nicht so weit treiben kann, wie in der Türkischrotfärberei.

Ich habe in solchen Fällen, wo die Temperatur anfangs nicht höher als 50° C. war und während der ganzen Zeit nicht über 60° C. stieg, bei einer Trockendauer von $3^1/_2$—4 Std. die besten Resultate erzielt. Dagegen hat sich in Betrieben, die bei höheren Temperaturen von 60 bis 64° R. = 75 bis 80° C. trocknen, gezeigt, daß ein Garn, das länger wie $2^1/_2$ Std. dieser Temperatur ausgesetzt war, beim Entwickeln merklich schlechter netzt.

Man wird daher, wenn man von den erprobten Verhältnissen aus besonderen Gründen abgehen muß, gut tun, durch einige vergleichende Versuche die relativ günstigsten Bedingungen zu ermitteln.

Es ist selbstverständlich, daß man auch darauf achten muß, daß alle Teile einer Partie und alle folgenden Partien gleich lange und bei möglichst gleicher Temperatur getrocknet werden.

2. Das Trocknen auf Stöcken in der Hänge.

Das Trocknen kann geschehen: erstens in Trockenkammern. Man hängt das entsprechend weit, am besten wie Türkischrot eingefitzte Garn möglichst breit in gleichmäßig dünner und lockerer Schicht über 2 Stöcke, je 1 Pfd. auf 1 m lange oder je 2 Pfd. auf solche von 150—160 cm, längere Stöcke sind nicht mehr handlich), spannt es durch leichtes Ausschlagen („Auszucken") gerade an, und wenn eine Partie von 50—100 Pfd. so vorbereitet ist, hängt man sie rasch ein. Die unteren Stöcke macht man entsprechend kürzer, da sie keine Auflage brauchen.

Den Stöcken gibt man am besten einen quadratischen Querschnitt, weil hierbei die Berührungsstellen an den gebrochenen oder abgerundeten Kanten am kleinsten sind. Noch besser ist es, die Seiten durch Ausfräsen oder Aushobeln zu kannellieren, so daß die Luft überall zutreten kann.

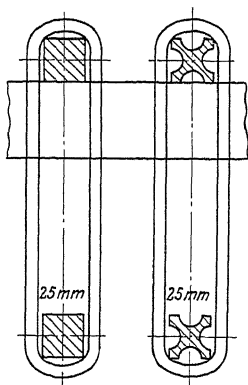
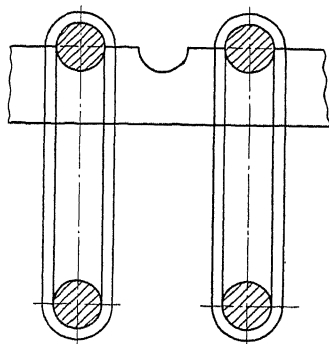



Fig. 33. Fig. 34.

Damit die Kanten der Stöcke nicht so leicht abgeschlagen werden, ist es zweckmäßig, die Hohlkehlen nicht bis ans Ende gehen zu lassen, was sich beim Fräsen leicht machen läßt.

Bei runden Stöcken liegt das Garn am halben Umfang derselben dicht auf, und es kommt hierbei sehr oft vor, daß das Holz dem Garn Brühe entzieht, was helle, scharf begrenzte Querstreifen im fertigen Rot erzeugt, die sogen. Stockstreifen.

Die Stöcke mit dem nassen Garn sollen nicht zu dicht hängen, damit die heiße Luft reichlich von allen Seiten zutreten und die feuchte Luft rasch entweichen kann; später, wenn das Garn schon nahezu trocken ist oder man auf das schon trockene noch einige Zeit die heiße Luft einwirken lassen will, kann man die Stöcke enger aneinander rücken, um wieder für die folgenden Partien Platz zu gewinnen.

Während der ersten Stunde wird das Garn nach je 10—15 Min. gewendet, indem man den oberen Stock immer in derselben Richtung weiter rollt, wozu es notwendig ist, zwischen den Hängereihen Bedienungsgänge

von wenigstens 50—60 cm zu haben. Hierbei wendet man immer gleichzeitig zwei Stöcke, indem man beide Hände benutzt, um möglichst rasch wieder aus dem heißen Raume zu kommen.

Hat man runde Stöcke oder solche mit runden, zapfenförmigen Enden, die in Ausschnitten der Längsleisten gelagert sind, so kann man dieses Wenden auch durch Drehen der angespannten unteren Stöcke erreichen. Im letzteren Falle läßt man beim Einhängen der nassen Garne je einen Platz zwischen zwei folgenden Stöcken frei und rückt sie erst, nachdem das Garn schon ziemlich trocken ist, einander näher.

Die nebenstehenden Skizzen (Fig. 33 u. 34) dienen zur Erläuterung dieser zwar einfachen, aber doch wichtigen Manipulationen.

Einrichtung einer Trockenhänge.

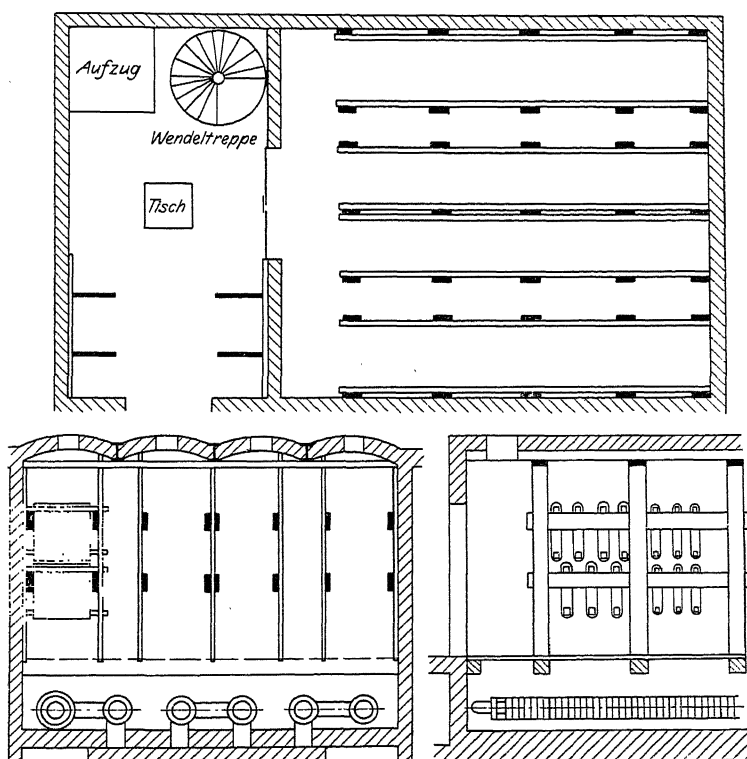



Fig. 35.

Für eine Partie von 300 Pfd. Garn braucht man, wenn man das Garn nur in 2 Reihen übereinander hängen will, was für die Manipulation am bequemsten ist, eine Hänge von 5 m Breite und 6 m Länge, in der man je eine einfache Reihe an jede Längswand und eine Doppelreihe in die Mitte stellt.

Vorn ist ein freier Gang von $^3/_4$—1 m Breite, so daß man in jede Hängereihe mit dem Garn hineingehen kann. Zwischen den Reihen bleiben Gänge von 50—60 cm Breite, was zum Wenden genügt.

Der Lattenboden soll ca. 50 cm über den Rippenröhren sein, und den Abstand der untersten Garnreihe vom Boden wählt man ebenfalls mit 50—60 cm.

Zwischen den beiden Garnreihen soll der Zwischenraum 15 cm sein; hat man zufällig längere Strähne, so daß er zu klein würde, so hängt man die Stöcke versetzt ein, wie in der Skizze (Fig. 35) angedeutet.

Die frische Luft führt man in gemauerten oder aus Brettern gebildeten Kanälen unter die Rippenrohre, damit sich die Luft rasch erwärmt; die Abzüge für die feuchte Luft bringt man an beiden Enden der Gewölbefelder an und macht durch entsprechende Schieber oder Klappen beides regulierbar.

Vor der Hänge liegt ein Raum, der mittelst Tür oder Aufzug mit der Färberei in Verbindung steht und zum Ausschlagen und Anschütteln der gebeizten Garne, sowie zum Abnehmen und Einlegen der getrockneten Garne in warme, trockene, mit Papier oder Stoff ausgekleidete Kisten oder Körbe dient, in denen das Garn entweder in die Färberei zum Entwickeln kommt oder, wenn es nicht sofort gebraucht wird, einige Zeit, nötigenfalls auch über Nacht liegen bleiben kann.

Bei der ganzen Manipulation in der Hänge und besonders beim Abnehmen ist darauf zu achten, daß das Garn nicht durch Berührung mit schweißigen, feuchten Händen an den Berührungsstellen feucht und fleckig wird.

Berechnung der Heizfläche und Ventilation.

Um sich auch ein Urteil über die erforderliche Heizfläche einerseits, die nötige Luftmenge andererseits zu bilden, kann man folgende Betrachtung anstellen: Um 1000 g Wasser zu verdampfen, braucht man 650 Kal. Sollen 100 kg Wasser in 2 Std. verdampft werden, so brauchen wir demnach pro Stunde 50mal 650 = 32500 Kal.

Zum Anwärmen des im Garn enthaltenen Wassers von 20 bis 60° C. braucht man ferner für 100 kg Wasser 4000 Kal.

Nun enthält 1 cbm Luft in gesättigtem Zustande bei —20° C. 1,72 g und bei +60° C. 76 g Wasserdampf, kann also in erwärmtem Zustande 74,28 g aufnehmen. Praktisch kann man aber höchstens mit einer 50%igen Sättigung rechnen und braucht somit zum Verdampfen und Wegführen von 100 kg Wasser 2700 cbm Luft, welche im Winter von —20 bis +60° C., also um 80° zu erwärmen sind. Da 1 cbm Luft zum Erwärmen um 1° C. 0,3 Kal. braucht, so sind für eine Erwärmung um 80° C. pro Kubikmeter 24 Kal. nötig und für 2700 cbm somit 64800 Kal. in 2 Std. oder 32400 in 1 Std.

Erwärmung und Verdampfung zusammen brauchen demnach stündlich 65000 Kal.

Nun liefert bei Verwendung von Dampf mittlerer Spannung von 3—5 Atm. ohne Überhitzung 1 qm Heizfläche bei Rippenröhren pro Stunde ca. 700 Kal., woraus sich eine notwendige Heizfläche von 93 qm berechnet, so daß man praktisch, um ganz sicher zu gehen, eine Heizfläche von 100 qm anwenden wird.

In manchen Färbereien wird die in den Trockenstuben aufgespeicherte Wärme dazu benutzt, um nach dem Abnehmen des naphtholierten Garnes das ausgekochte Garn für den folgenden Tag darin zu trocknen, doch ist dabei streng darauf zu achten, daß dasselbe nicht schon früher zum trockenen gebeizten Garn in die Hänge gebracht wird, da letzteres hierbei wieder Feuchtigkeit anziehen und unegal werden könnte.

3. Das Trocknen in Trockenmaschinen.

Das Trocknen kann zweitens in Trockenmaschinen erfolgen. Von den in den Färbereien üblichen Systemen sind bloß die kontinuierlichen Trockenmaschinen, wie sie von Hartmann in Chemnitz und in ähnlicher Weise auch von einigen anderen Maschinenfabriken gebaut werden, praktisch brauchbar.

Die horizontale Haspel, wie sie in Färbereien vielfach zu finden ist und z. B. zum Oxydieren bei Diamantschwarz benutzt wird, faßt meist nur 48—50 Pfd. Garn, so daß für eine größere Produktion mehrere Haspeln notwendig wären, oder aber das Garn muß, wenn es etwas angetrocknet ist, wieder abgenommen und auf Stöcken in eine Kammer zum Fertigtrocknen gehängt werden, wodurch man doppelte Handarbeit hat, außerdem aber Gefahr läuft, daß durch die oftmalige Berührung des Garnes mit den Händen Flecken entstehen.

Außerdem muß die ganze Manipulation: das Aufstocken der Garne, Einlegen der Stöcke in die Maschine, das jedesmalige Wenden derselben nach 10—15 Min., alles in dem heißen Raume geschehen, was sehr anstrengend für die Arbeiter ist.

Selbsttätige Wendeapparate versagen, sobald sich die Stangen krumm ziehen, und die Stangen schleifen dann einfach am Garn, wodurch dieses stark aufgerauht und abgerieben wird. Dazu kommt noch, daß infolge der Fliehkraft das Garn an die Stangen, welche die Tendenz haben, sich nach außen durchzubiegen, stark angepreßt wird, wobei das Holz leicht Beize aufsaugen kann, besonders wenn der Wendemechanismus versagt und anfangs nicht wenigstens nach je 10 Min. die Maschine abgestellt und das Garn durch gleichzeitiges Drehen der äußeren und inneren Stangen gewendet wird.

Mitunter findet man auch die Einrichtung, daß diese Horizontalhaspeln in einem hölzernen Gehäuse eingeschlossen sind, wobei die Heizung durch am Boden angeordnete Rippenröhren erfolgt. Die Vorderwand ist dann als Tür oder Schieber zu öffnen. Man kann hierbei zwar in kurzer Zeit eine hohe Temperatur erreichen, aber die darin enthaltene Luftmenge ist eine sehr kleine, und es kann leicht ein Schwitzen des Garnes eintreten, wenn man nicht mittelst Ventilator für fortwährenden Luftwechsel sorgt, wodurch aber wieder der Heizeffekt sehr herabgedrückt wird.

Außerdem wird durch die Verschalung die Bedienung noch mehr erschwert. Wenn das Garn nach dem Naphtholieren nicht geschleudert oder nur schwach gewunden war, kann an der Haspel sogar eine Anreicherung der nach außen liegenden Köpfe mit der Beize stattfinden, so daß man beim Entwickeln in der ganzen Partie an jeder Strähne eine hellere und eine dunklere Hälfte unterscheiden kann. Der Apparat ist daher für ein rationelles Arbeiten nicht zu empfehlen.

Als ich im Jahre 1896 die Färberei von Azophorrot in einer Fabrik in Schlesien einrichtete, wurden mir zum Trocknen der Naphtholierung solche Haspeln in Holzkästen, die unbenutzt standen, zur Verfügung gestellt, und da die mit Wendemechanismus und krumm gezogenen Stangen ausgerüsteten Maschinen sehr schlecht gingen und die oben geschilderten Übelstände zeigten, ließ ich die rotierenden Haspeln herausnehmen und unter dem Deckbrett zwei Holzlatten einsetzen, so daß man nun die Kästen zum Einhängen von gewöhnlichen Garnstöcken benutzen konnte. Der Übelstand einer zu geringen Luftmenge war damit natürlich nicht behoben, aber als Notbehelf für geringen Bedarf und mit Rücksicht auf die billigen Herstellungskosten war die Einrichtung brauchbar.

Von dort gelangte die Rezeptur und Einrichtung zur Kenntnis der Firma L. Cassella & Co., welche diese Art von Trockenkammern in ihren Zirkularen und Büchern (Zirk. 1780 u. 1840 vom Jahr 1897, 2069 vom Nov. 1899, Das Färben der Baumwolle, 1902) als beste Methode empfahl, doch hat dieselbe meines Wissens nicht viel Nachahmung gefunden.

Die vertikalen Haspeln, bei denen das Garn in 2—3 Reihen übereinander in Rahmen eingehängt wird, welche nicht radial, sondern als den Durchmesser unter einem spitzen Winkel schneidende Sehnen durch entsprechende sternförmige Rosetten mit der Rotationsachse verbunden sind, fassen je nach der Größe 100—150 Pfd. Garn, so daß man für eine Produktion von 500 Pfd. immer noch 3—5 Maschinen braucht oder ebenfalls umhängen muß.

Das Einlegen der Stangen, besonders in der obersten Reihe, ist auch eine umständliche Arbeit; das Wenden kann man dagegen hier schon mit größerer Sicherheit durch einen Mechanismus ausführen lassen, welcher gleichzeitig beide Stangen dreht.

Wenn man die Stangen beim Einhängen nicht übermäßig spannt und die Tourenzahl nicht gar zu hoch macht, hat man ein Anpressen der Fäden an das Holz und ein Aufsaugen der Brühe durch die Stangen hier weniger zu fürchten; da die Stangen nicht in radialer Richtung stehen, wirkt auch die Fliehkraft wenig auf das Garn ein, sondern dasselbe nimmt bei der Drehung die Form eines vom Wind geblähten Segels an, die einzelnen Fäden liegen locker und werden allseitig von der heißen Luft bestrichen.

Der Trockeneffekt ist bei den vertikalen Haspeln entschieden besser als bei den horizontalen. Sie sind besonders zum Trocknen gestärkter

Garne vorteilhaft, dagegen für Naphtholierung auch weniger praktisch, weil die Bedienung, das Einlegen und Abnehmen der Stangen ebenfalls in dem heißen Raume der fast stets in einem Gehäuse eingeschlossenen Maschine erfolgen muß.

Die schottische Trockenmaschine, wie man sie besonders in Leinengarnbleichereien findet, arbeitet kontinuierlich. Das Garn wird möglichst breit über 2 Kupferwalzen von sternförmigem Querschnitt gelegt, welche paarweise in Holzrahmen (siehe Fig. 36) eingelegt werden, so daß die Strähnen straffgespannt sind. Der beschickte Rahmen wird mittelst Aufzug gehoben und tritt oben in den Kasten der Maschine ein, um darin langsam herabzusinken, während die heiße Luft aus einem Röhrenkessel von unten aufsteigt und oben abgesaugt wird.

Infolgedessen findet die stärkste Zirkulation an den Rändern zwischen dem Rahmen und den Kupferwalzen statt, wodurch diese überhitzt werden. Das Naphthol sublimiert, durch den Luftstrom begünstigt, dort ab, und nach dem Trocknen sieht man an den Stellen, wo sich die Walzenrippen in das Garn eingedrückt hatten, schmale, braune Querstreifen, welche im fertigen Rot als ca. 1 cm lange, weiße Stellen quer über die ganze Breite des Strähnes erscheinen.

Fig. 36.

Die schottische Maschine trocknet zwar sehr schnell, faßt aber wenig und ist für eine größere Produktion bei Azofarben auch nicht geeignet.

In der Gruppe der kontinuierlich arbeitenden Trockenmaschinen haben sich in den letzten Jahren besonders zwei Systeme stark eingeführt: die Maschine von Gebr. Sulzer in Winterthur und von R. Hartmann in Chemnitz.

Die Sulzer'sche Maschine strebt einerseits eine möglichst vollständige Ausnutzung der warmen Luft, andererseits ein Trocknen bei tunlichst niedriger Temperatur an, so daß das fertig getrocknete Garn nahezu die normale Lufttemperatur hat und ohne weiteres Liegen an der Luft verpackt werden kann. Sie ist daher in ihrer Leistung zum Trocknen fertiger gebleichter oder gefärbter Garne bisher von keiner anderen Maschine erreicht.

Zum Trocknen der naphtholierten Garne eignet sie sich jedoch weniger, weil durch das abwechselnde Übereinanderliegen von feuchteren und trockeneren Strähnen leicht Flecken entstehen könnten und man mit Rücksicht auf die stark hygroskopische Natur des Naphtholnatriums einerseits die Luft nicht so weit mit Feuchtigkeit anreichern kann, und es andererseits erwünscht ist, daß das Garn noch warm aus der Maschine kommt.

Dagegen ist die Maschine ausgezeichnet zum letzten Abtrocknen des fertigen Rot, weil dieses aus der Maschine nicht hart und mager, sondern weich und geschmeidig im Griff, frisch und feurig in der Farbe kommt.

Wir können daher von einer Besprechung der konstruktiven Details dieser Maschine absehen und uns gleich jenem Systeme zuwenden, welches bisher zum Trocknen der Naphtholierung als das beste und geeignetste sich erwiesen hat: die Maschine von Hartmann in Chemnitz, welche schon seit längerer Zeit auch von anderen Fabriken nachgebaut wird, obwohl ich gleich hier bemerken will, daß die leichteren und billigeren Ausführungen sich dann im Betriebe recht teuer stellen, einerseits wegen der Betriebsstörungen, verdorbener Ware und andererseits wegen der fortwährenden Reparaturen.

Gerade bei einem Betriebe, wie es die Azofärberei ist, wo alles nach der Uhr klappen muß, ist es sehr mißlich, wenn das naphtholierte Garn teils naß liegen bleibt, teils unmäßig lange Zeit in der Maschine steht, weil etwas gebrochen ist, während man andererseits das Entwickeln unterbrechen muß, weil kein getrocknetes Garn vorrätig ist.

Es ist darauf zu sehen, daß die Schnecken aus bestem Material, Stahl- oder Temperguß, hergestellt und solid aufgekeilt sind; ebenso müssen auch die eingreifenden Schneckenräder exakte Verzahnung haben und unverrückbar auf ihren Wellen sitzen.

Das letztere gilt natürlich auch für die im Innern angebrachten Sternräder, welche die Kette bewegen. Sobald eines dieser Organe auf der betreffenden Welle locker wird, hat dies eine ungleichförmige Bewegung der beiden Gliederketten zur Folge. Dadurch stellen sich die eingelegten Stangen schräg und fallen dann entweder hinab, wobei das Garn beschmutzt und von den Windflügeln zerrissen werden kann, oder aber die Stöcke klemmen sich fest, erschweren oder hindern die weitere Bewegung der Kette und führen dann zum Ausbrechen der Zähne und Gänge bei den Rädern und Schnecken.

Während ich bei Maschinen von Hartmann in Chemnitz niemals solche Anstände hatte, zeigten sich billigere Nachahmungen sehr wenig empfehlenswert. Besonders die Verwendung schwächerer Ketten ist verwerflich, weil sich letztere durch Ausreiben der Bolzen rasch und ungleichmäßig dehnen und dann auch ohne sonstigen Anlaß ein Schräglaufen der Stangen und Festklemmen derselben eintreten kann.

Die Reparatur einer mit Garn gefüllten heißen Maschine ist eine sehr schwierige und langwierige Arbeit, da man das Garn nicht herausbringt und, solange es drinnen ist, nicht zu den Ketten kommen kann.

Ferner müssen die Stangen, von denen man einige Reserve haben muß, aufmerksam nachgesehen werden, da bei der hohen Temperatur die in den eisernen Köpfen steckenden Enden spröde und brüchig werden und dann die Schrauben, welche die Köpfe halten, leicht herausfallen, was ein Abfallen der Köpfe von den Stangen zur Folge haben könnte. Damit dies

nicht einmal innerhalb der Maschine vorkommt, müssen Stangen, deren Köpfe locker sind, sofort beiseite gestellt und repariert werden.

In manchen Färbereien findet man die Unsitte, daß die Stangen nach Abnahme des trockenen Garnes von einem Arbeiter in der Weise wieder zur Einlaufseite gebracht werden, daß er sie mit einem Ende zu Boden fallen läßt, während er am zweiten Ende hält und sie so an die andere Seite der Maschine schleift. Durch dieses Fallenlassen und Schleifen werden die Köpfe sehr stark mitgenommen und losgerüttelt, weshalb man darauf sehen muß, daß dies nicht geschieht.

Die Stangen sollen entweder frei getragen werden, oder man richtet sich eine Rücklaufsrinne ein, welche in ähnlicher Weise, wie man es auf der Kegelbahn mit den Kugeln tut, die Stangen zurückschafft (Fig. 37).

Diese Rinne, welche, an der einen Längsseite der Maschine angebracht, zugleich als Schutzgeländer vor den Ventilatorriemen dienen kann, besteht aus zwei gehobelten Brettern, zwischen denen anstatt eines Bodens leicht drehbare Holzwalzen eingesetzt sind, so daß die Stange mindestens immer auf zweien, noch besser aber auf drei Walzen liegt. Am unteren Ende macht man die eine Seitenwand niedriger und die Walzen schwach konisch, so daß die Stangen dort nach dieser Seite herabgleiten und sich in einen anschließenden Vorratstrog legen.

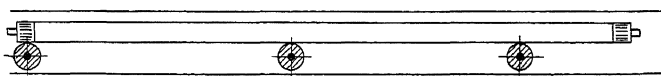



Fig. 37.

Diese einfache Vorrichtung erspart den Leuten den Weg und schont die Stangen bedeutend.

Selbstverständlich müssen die Stangen, solange sie neu sind, vor jedem Einlauf in die Maschine wieder mit Brühe bestrichen werden, wenn man nicht die Wasserglas-Kalk-Glasur angewendet hat.

Das Garn wird 5—6 Pfd. pro Stock locker aufgehängt und geht dann, durch die endlosen Ketten geführt, im Zickzackwege durch die Maschine, deren Gehäuse mit Rippenröhren und Windflügeln ausgerüstet ist und gestattet, die Temperatur bis 80° C. zu steigern.

Die Geschwindigkeit der Maschine kann so reguliert werden, daß das Garn nahezu $2^1/_2$ Std. darin bleibt. Bei einer Temperatur von 80° C. und lockerem Aufhängen kann man es aber schon in ca. $1^1/_2$ Std. trocken haben. Das Wenden erfolgt bei den oberen Sternrädern automatisch und außerdem hindert die durch die Windflügel bewegte Luft ein Zusammenkleben der Fäden. Je nach der Größe der Maschine faßt sie auf einmal 250—500 Pfd. (Siehe Fig. 38.)

Bezüglich der Heizung empfiehlt sich ein System von 10 bis 11 Rohrsträngen, wobei an Stelle der gußeisernen Verteilungs- und Sammelröhren (siehe Fig. 39) vorteilhafter die Verteilung des Dampfes

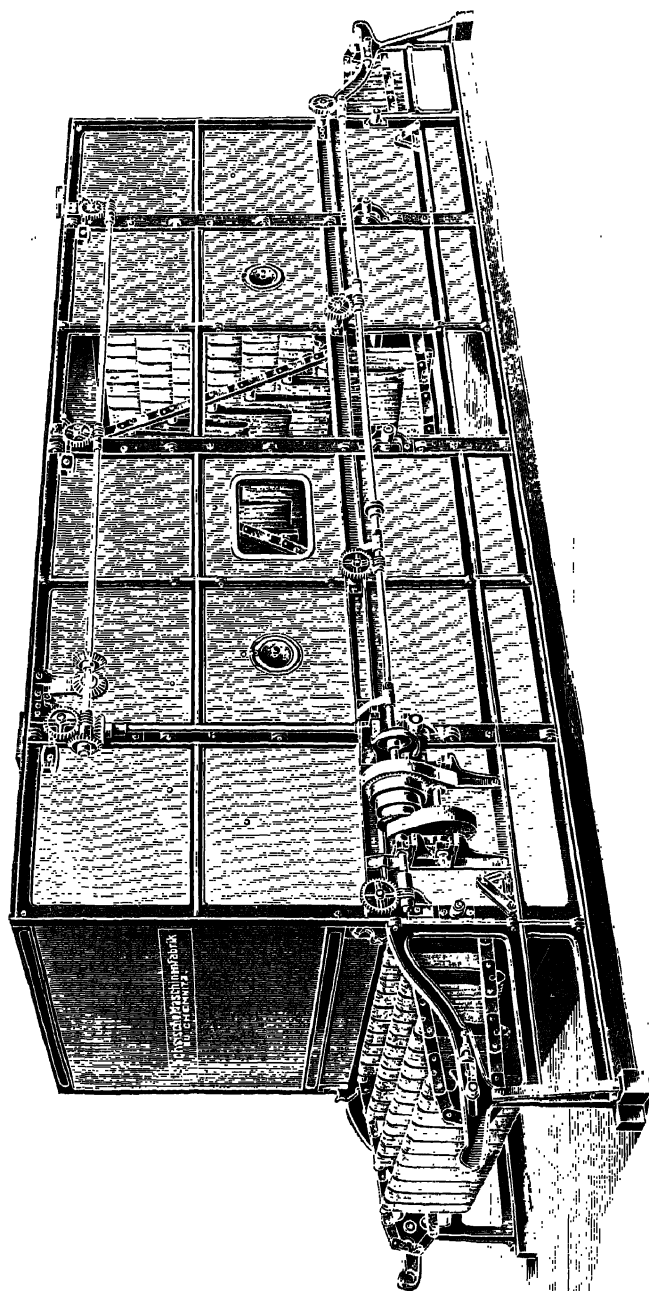



Fig. 38. Hartmannsche Trockenmaschine.

und Sammlung des Kondenswassers durch ein System von T-Stücken erfolgt (siehe Fig. 40), welche nicht nur billiger in der Anschaffung sind, sondern auch den Röhren freie Ausdehnung gestatten und, wenn man für die Verbindungen überall Rechts-Linksgewinde anwendet, bei Bedarf leicht zugänglich sind, während die gußeisernen Zylinder mit den vielen Flanschen empfindliche Stücke sind, die bei der geringsten Beschädigung auch nur einer Flansche im ganzen ersetzt werden müssen.

Jedes Rippenrohr muß ca. $^1/_4$ m von den Enden durch Rollen unterstützt sein, damit das Gewicht der Röhren keinen Druck auf die Flanschen-Verschraubungen ausüben kann. Während sich das Dampfrohr allmählich verjüngt, wächst der Durchmesser des Kondenswasser-Abteilungsrohres bis auf $1^3/_4'' = 45$ mm.

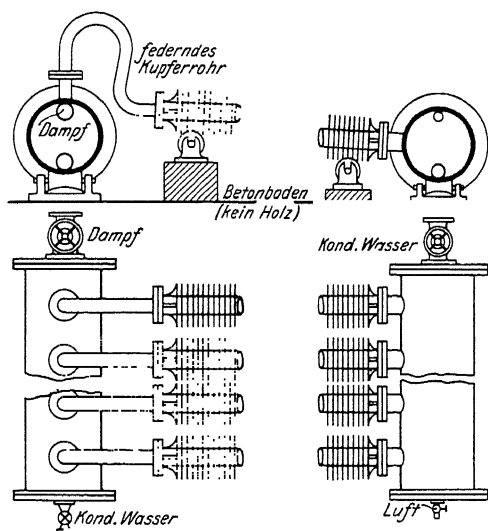



Fig. 39.

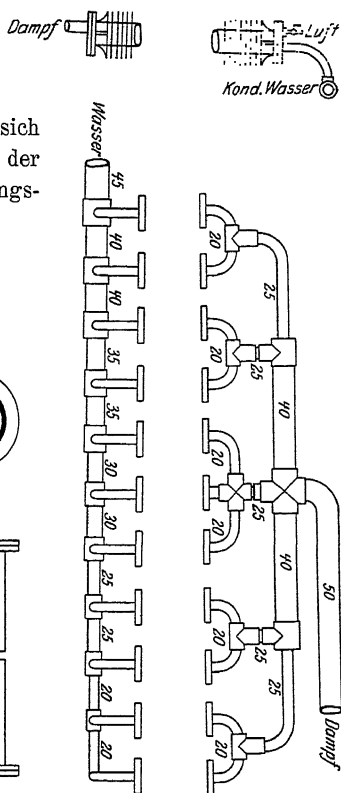



Fig. 40.

Es ist ferner sehr gut, über den Rippenröhren leichte T-Eisen zu legen und darauf Drahtnetze, die hinabfallendes Garn auffangen und eine Berührung mit den Rippenröhren hindern. Außerdem können dieselben dazu dienen, beim wenigstens alle Wochen einmal vorzunehmenden Reinigen der Maschine Laufbretter zu legen, so daß die Arbeiter nicht auf die Rippenröhren zu treten brauchen, was für die Haltbarkeit der Flanschenpackungen nicht vorteilhaft wäre.

Der Garnstaub, welcher sich an den Röhren ansetzt, muß immer gründlich entfernt werden; denn da er Öl enthält, wäre besonders bei

Verwendung von hochgespanntem oder überhitztem Dampf resp. bei zeitweiligem Versagen eines Reduzierventiles die Gefahr einer Entflammung vorhanden.

Auf jeden Fall wird man die Maschine mit einem unter den Rippenröhren liegenden, starken Dampfrohr versehen, das nach unten perforiert ist und zum Einblasen von Dampf dient, wenn in der Maschine z. B. durch Heißlaufen eines Windflügellagers ein Brand entstehen sollte. Die Gesamtanordnung einer solchen Maschine ist aus der Skizze (Fig. 38) ersichtlich.

Eine neuere Trockenmaschine der Zittauer Maschinen-Fabrik stimmt in der Arbeitsweise mit der Hartmannschen Maschine überein und ist in gleicher Weise wie diese anwendbar.

Die Maschinen dieses Systems bieten den großen Vorteil, daß die Manipulationen des Aufhängens und Abnehmens in einem Raume von normaler Temperatur vorgenommen werden und die Arbeiter den heißen Trockenraum in der Maschine nicht zu betreten brauchen, wodurch es möglich ist, die Bedienung der Maschine außer einem Vorarbeiter von jungen Burschen oder Mädchen besorgen zu lassen.

Wenn das Garn z. B. über Mittag in der Maschine bleiben muß, soll man, wenn möglich, die Windflügel und Ventilatoren laufen lassen, damit nicht die in der Nähe der Heizröhren unten hängenden Strähne zu sehr überhitzt werden. Jedenfalls wird man das Dampfventil drosseln und, wenn man die Ventilation nicht gehen lassen kann, die Heizung ganz absperren.

4. Behandlung des getrockneten Garnes.

Die fertig getrockneten Strähne werden, wie bereits erwähnt, in ebenfalls trockene, warme Kisten oder Körbe gelegt und sind zum Entwickeln bereit.

In manchen Färbereien wird auch in der Weise gearbeitet, daß man das an einem Tage grundierte Garn abends in die geheizte Kammer hängt und über Nacht trocknen läßt, um es dann am folgenden Tage zu entwickeln, doch habe ich stets gefunden, daß beim Trocknen über 4 Std. das Garn einen merklich bräunlichen Ton annimmt und ein trüberes Rot gibt.

Muß man einmal aus Mangel an Entwicklungsbrühe oder an Zeit grundiertes, trockenes Garn über Nacht aufbewahren, so legt man es in gewärmte, mit Stoff oder Papier ausgekleidete Kisten und läßt es darin an einem warmen, trockenen Ort stehen.

Um ohne Störung arbeiten zu können, braucht man 3 Transportkörbe oder Kisten, so daß stets einer davon in der Färberei beim Entwickeln ist, während der zweite gefüllt vorbereitet steht und der dritte in der Trocknerei gefüllt wird.

Wenn das Garn beim Entwickeln noch etwas warm ist, erzielt man ein merklich blaustichigeres Rot; nur muß man darauf achten, daß sich

auf diese Weise die Entwicklungsbrühe auch etwas erwärmt, was eventuell durch Kühlung des Troges verhindert werden kann.

Fehler beim mangelhaften Trocknen.

Garn, welches unvollständig getrocknet ist, z. B. wenn es zu dicht eingefitzt war und an den Bindungsstellen innen feucht geblieben ist, verliert im Entwicklungsbade Naphthol, was die Bildnng von Lackniederschlägen im Bade und infolgedessen eine schlechtere Reibechtheit bedingt. An den feuchten Stellen ist die Farbe gelber, heller und magerer und aus Mangel an einer richtigen Fixierung des Rotöles ebenfalls nicht mit der Faser verbunden, also wenig wasch- und reibecht.

Es muß daher sorgfältig darauf gesehen werden, daß das Garn gut durchgetrocknet ist und daß es auch vor dem Entwickeln nicht wieder Gelegenheit hat, Feuchtigkeit anzuziehen; denn das Naphtholnatrium ist sehr hygroskopisch, und daher trocknet auch die Grundierung sehr schwer, da es sich gewissermaßen um ein Eindampfen verdünnter Natronlauge bis zum festen Ätznatron handelt.

V. Die Entwicklung im allgemeinen.

1. Die Entwicklung des naphtholierten Garnes mit den Diazokörpern.

Der Zweck dieser Operation ist die Bildung eines unlöslichen Azofarbstoffes in und auf der Faser aus dem dort befindlichen Naphtholnatrium und dem in der Lösung, also im Überschusse vorhandenen Diazokörper. Ehe wir jedoch auf den Mechanismus dieser Reaktion und die Bedingungen, unter welchen dieselbe in der gewünschten Weise verläuft, näher eingehen, wären noch einige allgemeine Bemerkungen über diese Manipulation vorauszuschicken.

Die zum Entwickeln erforderlichen Einrichtungen stimmen mit den zum Grundieren dienenden im großen und ganzen überein, so daß man ein und denselben Arbeitsraum abwechselnd zum Grundieren und Entwickeln benutzen kann und nur bei kontinuierlichem Betriebe doppelte Garnituren braucht.

Auch für die Entwicklung muß der Raum frei von Dunst und Säuredämpfen sein, und es ist durch entsprechende Isolierung der Decke und durchgehender Röhren dafür zu sorgen, daß keine Wassertropfen auf das gebeizte Garn fallen können.

Direktes Sonnenlicht bewirkt eine rasche Zersetzung der Diazokörper und bildet auf der Oberfläche der Terrinen oder Gefäße eine meist klebrige, schmierige Haut von Zersetzungsprodukten, welche sich bei Berührung mit Garn leicht an die Fasern hängt und Flecken gibt. Noch schlimmer ist es, wenn diese Haut auf der Faser selbst entsteht, indem das entwickelte, aber noch nicht gespülte Garn an jenen Stellen, wo es vom direkten Sonnenlichte getroffen wird (in ähnlicher Weise auch dort, wo es der strahlenden Hitze, z. B. von Dampfleitungen ausgesetzt ist), sich mit einer metallisch glänzenden Haut überzieht, die auf keine Weise zu entfernen ist und, selbst wenn man das Garn auf Schwarz überfärbt hat, noch in der Form von bronzierenden Flecken sichtbar bleibt.

Wenn daher direktes Sonnenlicht in den Entwicklungsraum gelangen kann, muß das entwickelte Garn, solange es noch nicht gewaschen ist, durch Zudecken mit Papier oder Tüchern davor geschützt werden.

Das zu entwickelnde Garn kommt in Transportkörben, Kisten oder Wagen (bei kleineren Mengen auch einfach in trockene Tücher ein-

geschlagen) aus der Trocknerei. Da es durch Berührung mit feuchten Händen sofort fleckig wird, darf der Arbeiter, welcher entwickelt, das Garn nicht selbst aus der Kiste usw. herausholen, weil es hierbei unvermeidlich ist, daß er auch andere Strähnen streift und dadurch Flecken erzeugt. Man stellt deshalb für diese Manipulation einen Gehilfen dazu, der gleichzeitig zwei Terrinen-Arbeiter bedienen kann, indem er das Garn aus der Kiste nimmt, ausschlägt und es den Färbern in die Hand gibt, wodurch letztere dann auch ohne jeden Aufenthalt weiterarbeiten können.

Je nach der Größe der Produktion kann die Entwicklung auch wieder von Hand auf der Terrine oder mittelst Passiermaschinen erfolgen. Andere in Vorschlag gebrachte Methoden, z. B. die in der Einleitung erwähnte Behandlung in einem perforierten Tonzylinder oder die auch früher versuchte Entwicklung auf der Wanne, sind ohne praktische Bedeutung geblieben.

a) Entwicklung von Hand auf der Terrine.

Man benutzt dazu zweckmäßig Terrinen, deren Sumpf etwa doppelt so groß ist wie zum Grundieren, so daß er ca. 25—30 l faßt. Die folgende Skizze (Fig. 41) kann als Bild einer solchen praktisch bewährten Terrine dienen.

Anfangs war man ängstlicher und verwendete zylindrische Gefäße, die so tief waren, daß die Strähnen darin frei hängend ganz von der Flüssigkeit bedeckt waren, ohne den Boden zu berühren, da man von jeder solchen Berührung Fleckenbildung fürchtete. Oben setzte sich eine trichterförmige Erweiterung an, welche die Stelle der Terrinenschüssel vertrat, und das Ganze war bisweilen aus starkem Bleiblech angefertigt und in einen Holzkübel eingesetzt, so daß man den Zwischenraum durch kaltes Wasser oder Eis kühlen konnte.

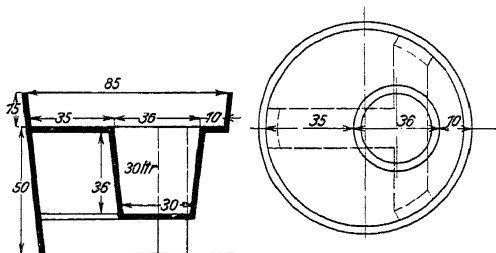



Fig. 41.

Diese Art von Entwicklungsgefäßen ist ja ganz gut und zweckmäßig, braucht aber einerseits viel Brühe und verteuert hierdurch die Kosten; andererseits ist, da die ganze Hantierung hierbei nur in einem Umziehen bestehen kann, das rasche und gleichmäßige Durchfärben, namentlich bei schwerer netzenden Garnen, unsicher, und für unausgekochte Rohgarne wären sie überhaupt nicht brauchbar.

Der Arbeiter nimmt mit reinen, trockenen Händen, so wie er sie nach dem Abwinden des vorhergehenden Garnes hat (und wenn er sich dieselben beim Nachbessern mit Brühe bespritzte, nach ordentlichem Abwischen), je 2 Pfd. Garn und taucht sie, ohne das Garn hierbei zu fest

zu halten, möglichst rasch und gleichmäßig in den ca. 25—30 l Entwicklungsbrühe enthaltenden Sumpf ein, so daß alles von der Flüssigkeit bedeckt ist; dann hebt er es wieder empor, faßt an einer anderen Stelle und greift es so mehrmals durch, wobei er jedesmal wieder eintaucht bezw. eindrückt, oder er zieht es am Windstock mehrmals in der Terrine um.

Sollten beim ersten Eintauchen noch weiße Stellen geblieben sein, so ist darauf zu sehen, daß sich dieselben möglichst rasch netzen, damit keine gelben Konturen entstehen. Zeigen sich jedoch hellere oder gelbere Stellen, die trotz wiederholtem Netzen und selbst beim Bestreichen mit der Entwicklungsbrühe nicht verschwinden, so rühren sie entweder von Fehlern beim Abkochen der Garne (Rohflecken oder Mineralölflecken von ölhaltigem Wasser aus dem Kondensator einer Dampfmaschine) oder beim Naphtholieren und Trocknen (Naßflecken durch Wassertropfen, Stockflecken durch Aufsaugen der Brühe ins Holz) her.

Über Flecken, Streifen und Unegalitäten, die ihren Grund in der Zusammensetzung des Entwicklungsbades haben, werden wir im nächsten Kapitel noch eingehend zu sprechen haben.

In den meisten Fällen ist man durch aufmerksame Verfolgung der Form und Anordnung solcher Flecken bald in der Lage, den Grund derselben feststellen und durch entsprechende Abhilfe auch das weitere Auftreten derselben hindern zu können.

Das passierte Garn wird nun herausgenommen und über der Terrine zweimal scharf abgewunden, dann ausgeschlagen, wobei keine weißen oder hellen Stellen mehr sichtbar sein dürfen; dagegen wäre die Färbung bei nur einmaliger Passage noch mager, gelbstichig und nicht ganz gleichmäßig, sondern merklich unruhig, weshalb das Garn in derselben Weise, nur mit etwas kürzerer Dauer bezw. abgekürzter Hantierung nochmals passiert oder durchgenommen und dann zur Wiedergewinnung der Flotte dreimal möglichst scharf abgewunden wird.

Das entwickelte Garn müßte bei Verwendung von rasch zersetzlichen Diazokörpern, z. B. Naphthylamin, sofort gewaschen werden, um Fleckenbildung oder Bronzieren durch Zersetzungsprodukte zu hindern, und man war auch bei Nitranilin anfangs dieser Ansicht, wodurch das Arbeiten sehr erschwert wurde, da man jedes Kilo Garn für sich zum Waschen tragen mußte und bei Aufstellung einer Waschkufe direkt neben der Entwicklungsterrine leicht Wasserflecken auf das gebeizte Garn gelangen konnten.

Nachdem ich mich aber durch Versuche im großen überzeugt hatte, daß bei Nitranilin in dieser Beziehung nichts zu fürchten ist, wenn nicht direktes Sonnenlicht darauf fällt, ließ ich das entwickelte Garn zusammenlegen, bis 50 oder 100 Pfd. passiert waren, was bei 50 Pfd. $^3/_4$ bis 1 Std. dauerte.

Hierbei zeigte sich nun, daß die ersten Pfunde in der Farbe wesentlich satter und blauer sind als die letzten, und daß dieser Unterschied sich allmählich verringert und endlich verschwindet. Ich lasse daher jede solche Post nach dem Passieren noch 1 Std. liegen, so daß auch das letzte Garn nicht früher als mindestens 1 Std. nach dem Entwickeln zum Waschen kommt. Dadurch wird die Farbe um ca. 10% satter und merklich blauer, vor allem in der Übersicht. Wahrscheinlich sind noch Anteile vom Naphthol, die sich im ersten Moment der Kupplung entzogen haben, vielleicht vom gebildeten Azofarbstoff eingehüllt auf der Faser, und kommen erst im Laufe dieser Zeit zur Reaktion.

Jedenfalls ist es zur Erzielung eines schönen blaustichigen Rot notwendig, daß der Diazokörper während der ganzen Dauer der Kupplung in einem gewissen Überschusse vorhanden ist; sobald ein Überschuß an Naphthol bleibt, erhält man stets magere und gelbstichige Farben.

In einzelnen Färbereien kam es sogar vor, daß ungewaschene Partien im Winter über Nacht liegen blieben, ohne daß hierdurch Unegalitäten entstanden wären. Nach wiederholten Versuchen, die ich mit Azophorrot-Färbungen ausführte, ist ein längeres Liegen als 2 Std. bereits ungünstig, indem die Farbe dann schon im ganzen stumpfer und bräunlicher wird. Zwischen 1 und 2 Std. ist kein wesentlicher Unterschied, so daß eine Zeitdauer von 1 Std., gerechnet vom letzten Pfund der Post, die im Laufe von 1 Std. passiert wurde, gerade richtig ist, indem dann auch die ersten Pfunde noch nicht über 2 Std. liegen bleiben.

Ich möchte jedoch hier nochmals daran erinnern, daß das Garn weder in der Nähe heißer Röhren oder an Stellen, wo es dem Einflusse heißen Wasserdampfes ausgesetzt ist, noch in der Nähe von Fenstern gelagert werden darf, da sonst die obenerwähnten bronzigen Flecken entstehen würden.

Wenn man beim Entwickeln keine offenen Wunden an den Händen hat, sind Handschuhe entbehrlich.

Nach dem Passieren von je 2 Pfd. wird die Entwicklungsbrühe mit 700—750 ccm Diazolösung nachgebessert, und zwar muß dies regelmäßig geschehen, um eine Stärkeabnahme des Entwicklungsbades, welche zu gelberem und streifigem Rot führen würde, zu vermeiden.

Ein geschickter Arbeiter passiert von Hand bei zweimaligem Durchnehmen, wie oben beschrieben, 50 Pfd. in 50 Minuten, so daß die Partie von 250 Pfd. in etwas über 4 Stunden passiert sein kann. Rechnet man dazu $^1/_2$ Stunde Pause und 1 Stunde Zeit zum Liegen der letzten 50 Pfd., so würde diese nach $5^1/_2$ Stunden zum Waschen kommen und für die komplette Entwicklung von 250 Pfd. auf einer Terrine von Hand eine Zeit von 6 Stunden erforderlich sein.

Auch hierbei kann man wieder unter Umständen eine weitere Erhöhung der Produktion ohne größere Arbeit und ohne mehr Materialaufwand dadurch erzielen, daß man anstatt 2 Pfd. jedesmal um $^1/_4$—$^1/_2$ Pfd.

mehr durchnehmen läßt; doch gehört beim Entwickeln wesentlich größere Geschicklichkeit des Arbeiters dazu, um dieses Quantum egal und ohne Flecken zu hantieren, als dies beim Grundieren der Fall ist, da meist das Garnbündel zu dick ist, um es noch entsprechend lose halten zu können. Um nichts davon zu verlieren, ist der Arbeiter gezwungen, die Fäden fest in der Hand zusammenzupressen, und undurchgefärbte Stellen, die dann erst beim zweiten Eintauchen netzen und heller, gelber bleiben, sind dann kaum zu vermeiden.

Die Anwendung dieses Mittels setzt außerdem ein gut ausgekochtes, leicht und gleichmäßig netzendes Garn voraus und eignet sich mehr für Fabrikfärbereien als für Lohnbetriebe, da bei letzteren wieder ein Umfitzen nötig wäre.

b) Entwicklung auf Passiermaschinen.

Da die Entwicklungsbrühen mehr oder weniger stark sauer reagieren und außerdem Diazokörper und Azofarbstoffe gegen manche Metalle und deren Salze sehr empfindlich sind, war es zur Entscheidung der Frage, ob ein Arbeiten auf Passiermaschinen überhaupt möglich sein werde, notwendig, das Verhalten der in Betracht kommenden Metalle gegen Diazolösungen experimentell zu studieren.

Zu diesem Zwecke legte ich Metallstücke, welche sowohl Stellen hatten, die noch mit der Gußhaut bedeckt waren, als auch blank bearbeitete und endlich frische Bruchstellen besaßen, durch 8 Stunden in Diazolösungen, von denen ein Teil im frischen Zustande ausgefärbt worden war, während ein anderer Teil ohne Metallberührung gleichlange aufbewahrt und dann zum Vergleich auf dieselbe Grundierung ebenfalls ausgefärbt wurde.

Bei Blei, Zinn und Phosphorbronze scheint innerhalb dieser Zeit eine merkliche Einwirkung nicht stattzufinden; Gußeisen wird nur an den Bruch- und blanken Stellen etwas angegriffen, und zwar von Azophorrotlösungen mehr als von Nitranilinbädern, doch ist dies ohne Einfluß auf die Nuance. Bei Kupfer und Messing findet wohl ein minimaler Angriff statt, doch ist der Einfluß auf die Nuance ein sehr geringer und speziell bei Azophor unmerklicher, was ja auch mit der beim Drucken eines Kombinationsartikels aus Nitranilin und Dianisidin gemachten Beobachtung, daß ein Zusatz von Tonerdesalzen den ungünstigen Einfluß des Kupfers auf das Rot hindere, übereinstimmt.

Man kann daher auf Maschinen, die Tröge aus Gußeisen, verbleitem Holz oder verzinntem Kupfer haben, anstandslos arbeiten und bei einer Tagesproduktion von 500—1000 Pfd. dieselben vormittags zum Grundieren und nachmittags zum Entwickeln verwenden, wobei man die Tröge durch den Doppelboden mit Wasser kühlen kann.

Die Tröge der Maschine werden je nach der Größe bei den Hauboldschen Maschinen mit 24—30 l, bei den Zittauer und Timmerschen mit 15—20 l Entwicklungsbrühe beschickt. Man passiert je 2 Pfd. Garn

pro Spule zweimal hintereinander, wobei man schon während des letzten Abwindens die erforderliche Nachbesserung (700—750 ccm, unter Umständen aber auch 1—$1^1/_4$ l) zugeben kann, damit sich die Flotte gut mischt und keine Zeit verloren geht.

Wenn die Passiermaschine nicht scharf genug windet oder quetscht, müssen 2 Arbeiter das Garn von Hand scharf nachwinden, und die gewonnene Flotte sollte, streng genommen, jedesmal sofort in den Trog zurück gehen, was man aber wegen der Umständlichkeit meist nicht tut, sondern dies geschieht nach je 5—6 kg, wodurch allerdings Volumen und Konzentration der Standflotte kleine periodische Schwankungen erleiden, die bei relativ starken Flotten belanglos sind, dagegen bei knapper Dosierung schon merklich werden können.

Will man diese Wiedergewinnung mit Hilfe einer eigenen (verbleiten oder mit Hartgummi armierten) Zentrifuge vornehmen, so muß man doch wenigstens immer 20—25 Pfd. zusammenkommen lassen, um sie auszuschleudern. Die aufgefangene Brühe wird dann mit der für ein gleiches Quantum erforderlichen Menge starker Nachbesserung gemischt, und nun hat man eine Brühe, von der man beim Passieren der folgenden 20 oder 25 Pfd. jedesmal so viel zugibt, als das Garn mitnimmt, wobei dann Volumen und Stärke konstant bleiben.

Da man aber bei Beginn der Entwicklung noch keine solche Wind- oder Schleuderbrühe hat, muß man sich entsprechend mehr Standflotte bereiten, damit nach Füllung der Tröge noch das zum Verdünnen und Vermehren der starken Nachbesserung erforderliche Quantum davon übrig bleibt, so daß man gleich von Anfang an entsprechend nachbessern kann.

Bei kleineren Partien kann man sich auch in der Weise helfen, daß man die für eine bestimmte Menge jedesmaliger Nachbesserung berechnete und eingestellte Diazolösung entsprechend dem größeren Bedarf an Volumenergänzung (nach Wegnahme des zum Ansatz der Standflotten erforderlichen Quantums) nochmals verdünnt, also z. B. wenn man jedesmal 1 l nachbessern und nichts wiedergewinnen will, wird man aus 75 l starker Diazolösung durch Verdünnen 100 l machen.

Dieses Verdünnen sollte, streng genommen, mit Standflotte geschehen; nimmt man dafür Wasser bezw. eine Flüssigkeit, die keinen Diazokörper enthält, so ist es schon durch eine einfache Überlegung (da das Garn beim Austritt aus dem Bade Standflotte in normaler Stärke, nicht aber eine um $^1/_3$ verdünnte mitnimmt) klar, daß eine Nachbesserung mit einer einfach verdünnten Diazolösung etwas zu schwach sein muß und hierdurch die Konzentration der Standflotte allmählich sinken wird, um so mehr, je öfter sich der Vorgang wiederholt, d. h. je größer die Partie ist.

Diese Art der Einstellung ist daher nur zulässig bei relativ starken Entwicklungsflotten, wie man sie bei Ia-Farbe anwendet, und bei Passiermaschinen, welche, wie die Hauboldsche, pro 2 Pfd. Garn ca. 25 l

Standflotte enthalten, da hierbei die Konzentrationsänderungen viel langsamer erfolgen, als dies bei Maschinen mit kleinen Trögen der Fall ist.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich folgende Tabelle:

c) Bedarf an Entwicklungsbrühe bei Ia-Farbe und 1 l Nachbesserung.

Garnmenge	Arbeitsweise	Für Standflotte		Für Nachbesserung		
		Diazo-lösung	Ver-dünnung	Diazo-lösung	Ver-dünnung	Gesamt-volumen
100 Pfd.	einseitig	12,5 l	12,5 l	37,5 l	12,5 l	50 l
200 „	„	12,5 „	12,5 „	75 „	25 „	100 „
300 „	zweiseitig	25 „	25 „	112,5 „	37,5 „	150 „
400 „	„	25 „	25 „	150 „	50 „	200 „
500 „	„	25 „	25 „	187,5 „	62,5 „	250 „

Jedenfalls ist es am rationellsten, wenn man das Garn auf der Maschine so stark winden oder quetschen kann, daß es ohne weitere Manipulation beiseite zu legen ist; will man aber einen Teil der darin noch enthaltenen Brühe gewinnen, so muß dies sofort geschehen, damit man möglichst wenig von den sich allmählich bildenden löslichen Zersetzungsprodukten hineinbekommt.

Das entwickelte Garn bleibt dann ebenfalls 1 Std. liegen, ehe es zum Waschen geht.

Was die Leistung betrifft, so liefert bei normalem Gang, zweimaliger Passage und scharfem Winden eine Passiermaschine, wenn beiderseitig gearbeitet wird, pro Stunde 120—150 Pfd. Garn, so daß man 500 Pfd. in $4^1/_4$ Std. durchgenommen haben kann und in $5^1/_4$ Std. die letzten 50 Pfd. zum Waschen gehen. In $5^1/_2$—6 Std. kann daher eine Partie von 500 bis 600 Pfd. fertig entwickelt sein.

Hat man sehr gut ausgekochte oder gebleichte, leicht netzende Garne, so kann man die Behandlung auf der Maschine auf bloß ein Spiel beschränken und erreicht dann in 5—6 Std. eine Produktion von 1000 Pfd. Für hart gedrehte Garne und Zwirne, sowie für unabgekochte Rohgarne ist aber eine zweimalige Behandlung notwendig, um egale und satte Färbungen zu erzielen; doch habe ich es durch spezielle Einrichtung ermöglicht, bei Passiermaschinen nach dem Timmerschen System auch Rohgarn rasch und sicher zu netzen und von demselben in dieser Zeit das gleiche Quantum fertigzustellen.

Ich habe bei Besprechung der Arbeitsweise auf den Passiermaschinen allerdings schon insofern vorausgegriffen, als ich bereits annehmen mußte, daß die hierfür zu verwendenden Entwicklungsbrühen unter Berücksichtigung der erst im folgenden Abschnitte zu erörternden Momente hergestellt sind, weil man sonst bei Benutzung gewöhnlicher Diazolösungen, wie sie allenfalls

in der Stückfärberei gebraucht werden, auf Passiermaschinen überhaupt nur fleckiges und streifiges Garn produzieren würde, da man weder nach jedem Pfund Garn die Spulen usw. abtrocknen, noch auch das Garn momentan, ohne jede Berührung und ohne irgendwo anzustreifen, ganz in die Brühe eintauchen lassen kann.

Es wurden daher auch früher, ehe ich mich mit dem Problem beschäftigte, Passiermaschinen für die Entwicklung von Azofarben wohl in einzelnen Betrieben versucht, aber die Resultate waren so schlechte, daß es nirgends zu einer effektiven Produktion mittelst Maschinen kam. Erst nachdem ich in zahlreichen Betrieben die Azophorrotfärberei mit Passiermaschinen eingerichtet hatte, fanden dieselben auch für die Verwendung von anderen Diazokörpern Eingang, und wenn es uns heute als etwas Selbstverständliches erscheint, diese Farben auf Maschinen zu entwickeln, so war man vor ca. 10 Jahren vielfach geneigt, diese Möglichkeit überhaupt zu bezweifeln.

2. Einflufs der Zusammensetzung und Konzentration des Entwicklungsbades auf Nuance, Egalität und Reibechtheit.

a) Reaktions-Mechanismus bei der Farbstoffbildung.

Wenn die mit Naphtholnatrium imprägnierte, getrocknete Faser in das Diazobad gelangt, so finden gleichzeitig drei Reaktionen statt:

1. Das Naphtholnatrium zieht Wasser an, will sich darin lösen und in die umgebende Flotte hinausdiffundieren.
2. Die im Entwicklungsbade vorhandene Säure entzieht ihm jedoch das Natron und fällt hierdurch das Naphthol teils noch in der Faser, teils schon im Bade als freies, in Wasser unlösliches Naphthol aus.
3. Der Diazokörper verbindet sich mit dem Naphtholnatrium und, wenn auch viel träger und langsamer, mit dem fein suspendierten freien Naphthol auf der Faser und in der Flotte unter Bildung eines in Wasser unlöslichen Azofarbstoffes.

Was wir anstreben, ist eine möglichst vollständige Kupplung des noch als Naphtholnatrium in löslicher Form auf und in der Faser sitzenden Naphthols mit dem Diazokörper unter tunlichster Verhinderung eines vorherigen Herauslösens oder einer Ausfällung durch die Säure. Wir werden daher ein um so günstigeres Resultat erzielen, je rascher die Kupplung (Reaktion 3) verläuft.

Im allgemeinen erfolgt die Kupplung um so rascher, je konzentrierter die Lösung des Diazokörpers ist, und nimmt die Geschwindigkeit bei steigender Verdünnung nach und nach immer mehr ab.[1]) Solange die Menge

[1]) Nach den Lehren der physikalischen Chemie ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration der reagierenden Stoffe, in unserem Falle der Diazolösung, welche auf die naphtholierte Faser einwirkt.

Diazolösung, welche beim Netzen den Hohlraum der Faser füllt und letztere unmittelbar als adhärierende Schicht umgibt, genügend viel vom Diazokörper enthält, um das ganze in und auf der Faser befindliche Naphthol durch Kupplung binden zu können, ist es möglich, daß die Reaktion 3 schneller verläuft wie die störenden Nebenreaktionen 1 und 2.

Ist die Konzentration jedoch geringer und ist für diesen Zweck nicht mehr genug Diazokörper vorhanden, um das ganze Naphthol zu binden, so wird, da außerdem die Kupplung langsamer vor sich geht, der Rest des Naphtholnatriums zum Teil ausgelaugt und wandert in die Flotte hinaus, wo es dann durch die überschüssige Diazoverbindung in unlöslichen Azofarbstoff übergeführt wird, der sich als ein das Entwicklungsbad trübender Schlamm an den Flaum des Garnes ansetzt und ein starkes Abrußen verursacht; ein anderer Teil des Naphtholnatriums wird auch durch die Säure noch in und auf der Faser ausgefällt werden, wodurch dann bei der Kupplung ein Überschuß an freiem Naphthol vorhanden ist, der selbst sehr träg reagiert und die Bildung eines gelbstichigen, mehr ziegelroten Azokörpers veranlaßt.

Diese Überlegung würde also dazu führen, das Entwicklungsbad möglichst konzentriert zu halten und ihm mindestens eine dem Grundierbade äquivalente Stärke zu geben, um ein Auswaschen des Naphtholnatriums und eine Kupplung bei Naphtholüberschuß zu verhüten, aber die Rücksichtnahme auf den Preis steht nun hierbei hindernd im Wege.

Es kommt aber noch ein wichtiges Moment in Betracht: Wir haben es in der Garnfärberei nicht mit einem einzelnen Faden zu tun, der allseitig frei und ungehindert von der Entwicklungsflotte in ihrer vollen Stärke umgeben ist, sondern mit Fadenbündeln, also Schichten von einer gewissen Dicke, durch welche die Lösung eindringen muß. Während die Diazolösung nun die einzelnen Fadenschichten passiert, wird ihr ein Teil des Diazokörpers entzogen, wodurch die Konzentration derselben von Schicht zu Schicht abnimmt und entsprechend der sinkenden Kupplungs-Geschwindigkeit die Gefahr der Naphthol-Auswaschung zunimmt.

Die nachfolgende, ungeschwächte Lösung fixiert dann das Naphthol nicht mehr in und auf der Faser, sondern fällt es bereits in der Flotte aus. Es muß daher die Konzentration der Flotte groß genug sein, daß dieselbe auch beim Eindringen ins Innere der Garnpartien noch hinreichende Mengen von Diazokörper enthält, um alles Naphthol binden zu können.

Aber selbst unter Berücksichtigung dieses Momentes und mit sehr konzentrierten Flotten erzielt man keine egalen Färbungen und die störenden, gelblich schillernden Streifen treten immer noch auf.

Erst durch eine von mir gefundene Verbesserung wurde die Nitranilinrotfärberei im großen durchführbar.

Wenn man beim Entwickeln von naphtholierter Stückware am Foulard die Maschine nur für ganz kurze Zeit anhält und dann wieder weiter laufen läßt, sieht man quer über die ganze Breite der Ware einen

orangegelben Streifen, welcher der Stelle entspricht, die unmittelbar über dem Niveau der Entwicklungsbrühe kurze Zeit stehen blieb. Dieselbe Beobachtung kann man bei Garn machen, nur ist dabei der Verlauf des Streifens meist nicht so regelmäßig.

Will man die Ursache dieser Erscheinung näher erforschen, so findet man, wenn man einen Schneller naphtholiertes Garn beim Eintauchen in die Entwicklungsbrühe etwa in halber Höhe einige Sekunden still hält, ehe man es ganz einsenkt, daß das ungefärbte, aber sauer reagierende Wasser durch die Wirkung der Kapillarität in den Fäden über die Niveaufläche emporsteigt und dort nun das Naphthol auflöst oder ausfällt. Taucht man hierauf das Garn vollständig ein, so erscheint an Stelle der früheren Kapillarzone ein heller, gelblicher Streifen. Die Entstehung der gelben Flecken ist also in diesem Falle bei Stück und Garn darauf zurückzuführen, daß das saure Wasser merklich schneller netzt, als der Diazokörper nachfolgen und kuppeln kann.

Da man nun nicht imstande ist, die ganzen Strähnen wirklich momentan ganz unterzutauchen, sondern es immer einige Zeit braucht, bis die Luft zwischen den Fäden entweichen und dafür die Flotte eindringen kann, so wiederholt sich der beschriebene Vorgang an vielen Stellen und die Folge ist ein unruhiges Rot mit gelblichen Flecken und Streifen.

Nachdem es mir auf diese Weise gelungen war, festzustellen, wo die Ursache dieser Unegalität zu suchen ist — früher hielt man immer die Grundierung als ungleichmäßig — war auch der Weg gegeben, abzuhelfen, und zwar muß man das zu rasche Kapillarisieren des sauren Wassers so weit zurückdrängen, daß die Flotte Zeit hat, alle Zwischenräume zu erfüllen, und daß Netzen und Kuppeln gleichzeitig beginnt und verläuft.

Dieser Effekt ist am einfachsten zu erreichen, wenn man die Entwicklungbrühe etwas verdickt.

Ich habe für diesen Zweck der Bequemlichkeit und Billigkeit wegen Dextrinlösung benutzt und gefunden, daß bei einem Grund von 22 g Naphthol pro Liter Beize und einer Konzentration des Entwicklungsbades von 14 g diazotiertem Nitranilin pro Liter ein Zusatz von 2 kg Dextrin auf 100 l Flotte genügt, um den gewünschten Zweck zu erreichen.

Durch diese vor 12 Jahren gemachte Beobachtung war nun erst die Möglichkeit eines vollständig sicheren Arbeitens im Entwicklungsbade gegeben. Eine Berührung des Garnes durch die Hände der Arbeiter, welche von der Brühe feucht sind, schadet nichts mehr, und das Netzen kann gleichmäßig erfolgen; da das Kuppeln damit Schritt hält, findet fast kein Auslaugen von Naphtholnatrium statt, und die Bäder bleiben klarer, wodurch auch die Reibechtheit der Farbe gewinnt.

Selbst wenn die Entwicklungsflotte durch das Garn sich etwas erwärmt, schadet dies der Egalität nichts, während bei Abwesenheit von Dextrin hierbei sofort eine viel schlechtere und gelbstreifigere Farbe auftritt.

Das Arbeiten auf der Passiermaschine, deren Walzen stets feucht von der Brühe sind, und bei der es verhältnismäßig länger dauert, bis die ganzen Strähnen genetzt sind, wie auf der Terrine von Hand, wäre überhaupt ohne Dextrin bezw. ohne einen verdickenden Zusatz praktisch nicht ausführbar.

Wenn man in Zirkularen aus dem Anfang der 90er Jahre findet, daß die Passiermaschine zum Beizen und Entwickeln von Azofarben empfohlen wird, so geschah dies durchaus nicht auf Grund erfolgreicher Versuche, sondern in der Hoffnung, daß es auf der Maschine vielleicht besser gehen werde wie auf der Wanne oder Terrine von Hand.

Es hat sich ferner gezeigt, daß man ein möglichst weißes oder hellgelbes Dextrin verwenden muß, da bei Verwendung dunklerer Dextrine die Farbe einen bräunlichen Stich behält.

Ist ein Dextrin zu schwach in bezug auf seine verdickende Wirkung oder hat man im Verhältnis zur Konzentration des Entwicklungsbades zu wenig davon in der Lösung, so erscheint das Garn im Entwicklungsbade anfangs orangerot und zeigt beim Abwinden eine unruhige, eigentümlich metallisch schillernde Farbe, ohne deshalb schon ausgesprochen unegal zu sein. Sobald man diese Erscheinung beobachtet, und einem aufmerksamen Arbeiter wird dies nicht entgehen, muß man die Dextrinmenge erhöhen, worauf der Übelstand, sofern das Bad nicht auch in bezug auf den Diazokörper zu schwach war, verschwindet.

Die Nuance ist bei zu wenig Dextrin gelbstichiger und magerer, und die Farbe reibt stärker ab, als dies bei Zusatz einer genügenden Menge von Verdickungsmittel der Fall ist.

Allerdings haben, wie wir noch sehen werden, die verschiedenen Verdickungsmittel einen ungleichen Einfluß auf die Haltbarkeit der Lösungen von Diazokörpern, und es wäre in dieser Beziehung z. B. Tragant günstiger als Dextrin, aber der hohe Preis des Tragant und das umständliche und langwierige Quellen und Kochen desselben stehen seiner Verwendung im Wege. Man setzt daher das Dextrin in Form einer vollständig erkalteten Lösung erst unmittelbar vor dem Gebrauche zu.

Beim Arbeiten mit Nitranilin, Nitrosamin oder Nitrazol, wo man essigsaures Natron anwendet, kann man das Dextrin mit dem Acetat zusammen lösen und zugeben, dagegen darf man niemals Dextrinlösungen mit alkalischen Körpern, z. B. Natronlauge, für Azophorrot mischen, da hierbei das Dextrin in eine dunkelrotbraune, karamelartig riechende Substanz übergeht, die beim Einrühren in die saure Diazolösung sehr starkes Schäumen erzeugt, das Bad trübt und ein schlechteres, gelberes Rot ergibt.

Selbst bei schwächeren alkalischen Salzen, Soda, Borax, tritt beim Aufbewahren solcher Gemische die beschriebene Veränderung ein.

Merkt man bei einer vorrätigen Dextrinlösung eine solche Veränderung, so tut man am besten, sie sofort wegzuschütten, da man sich

bei Verwendung nicht nur den ganzen Ansatz, sondern auch die damit gefärbte Garnpartie verderben kann. Ferner hat man zu bedenken, daß verdickte Lösungen sehr schwer und langsam filtrieren und beim starken Rühren einen klebrigen, zähen Schaum geben, der nicht so bald vergeht. so daß man also das Dextrin erst dann zugeben soll, wenn man nicht mehr zu filtrieren und auch nicht mehr viel zu rühren hat.

Was das Stärkenverhältnis zwischen der Grundierung und dem Entwicklungsbade betrifft, so würde man auf Grund unserer anfangs dieses Kapitels durchgeführten Betrachtung, daß die in den Faden eindringende Diazolösung das dort sitzende Naphtholnatrium durch Kupplung vollständig binden muß, eine äquivalente Stärke beider, d. h. für $^1/_{10}$ Molek. = 14,4 g Naphthol pro Liter Grundierung ebenfalls $^1/_{10}$ Molek. = 13,8 g Nitranilin pro Liter Entwicklungsbrühe als Norm anzusehen haben. Dies würde für 22 g Naphthol = $1^1/_2$ Zehntel Molek. Naphthol pro Liter Grundierung, 21 g Nitranilin pro Liter Entwicklungsbrühe erfordern; die Praxis hat aber ergeben, daß man bei dieser Grundierung schon mit nur $^1/_{10}$ Molek. Nitranilin pro Liter auskommt; dies beweist, daß auch die unmittelbar adhärierenden Flüssigkeitsschichten an der Reaktion teilnehmen, was mit Rücksicht auf den Preis sehr wesentlich ist.

Je rascher der Diazokörper kuppelt, um so weiter kann man in der Konzentration des Entwicklungsbades zurückgehen: bei Nitranilin, Nitrosamin und Nitrazol kommt man schon mit der Hälfte der Naphtholmenge aus, und auch bei Azophorrot habe ich bei einer Grundierung von 22 g Naphthol pro Liter mit einem Entwicklungsbade entsprechend 11,2 g Nitranilin und 20 g Dextrin pro Liter noch ganz gute Resultate erzielt, dagegen zeigt sich im letzteren Falle bei einer weiteren Reduktion der Konzentration auf 9 g Nitranilin pro Liter jedoch schon, daß die Farbe viel langsamer durch Orange in Rot übergeht, und auch im Bade bildet sich schon deutlich mehr roter Schlamm.

Wenn man nicht durch den Preis gezwungen ist, billiger zu arbeiten, soll man von dem bewährten Verhältnisse 14 g Nitranilin auf 22 g Naphthol (= 22,5 g Naphthol R) nicht abweichen. Bei Verwendung von schwächeren Entwicklungsbädern muß eine entsprechende Erhöhung der Dextrinmenge eintreten, was wir noch eingehender zu behandeln haben werden.

b) Berechnung der Nachbesserung für konstante Stärke.

Nachdem wir nun die Erkenntnis gewonnen haben, welchen großen Einfluß Konzentration und Viskosität des Entwicklungsbades auf den Ausfall der Färbung ausüben, drängt sich dem denkenden Praktiker, welcher die Resultate dieser Versuche nun im Großbetriebe zu verwerten hat, sofort die Frage auf, in welchem gegenseitigen Verhältnisse die Standflotten und Nachbesserungen gehalten werden müssen, damit das Bad in bezug auf diese beiden Eigenschaften konstant bleibt,

da man nur in diesem Falle auch eine gleichmäßige und egale Partie erzielen kann.

Eine Verminderung der Konzentration oder der Viskosität dagegen bedingt eine entsprechende Verschlechterung der Farbe in Nuance, Egalität und Reibechtheit.

Betrachten wir den Vorgang beim Entwickeln von Garnsträhnen nur hinsichtlich der Volumen- und Konzentrationsänderungen, welche die Entwicklungsbrühe hierbei erleidet, so ergibt sich folgendes:

Das naphtholierte Garn entzieht der Flotte zuerst eine von der darauf sitzenden Naphtholmenge abhängige Quantität Diazokörper, indem dieser mit dem Naphthol den unlöslichen Azofarbstoff bildet, und es ist hierfür ohne Belang, ob dieser Prozeß auf der Faser oder in der Flotte vor sich geht; in beiden Fällen verschwindet die dem Naphthol äquivalente Menge Diazokörper aus der Lösung, und zwar zunächst aus dem in die Faser eingedrungenen und dem sie unmittelbar umgebenden Teil.

Da aber durch das notwendige längere Hantieren, Eindrücken, Umziehen, Abwinden oder Ausquetschen bei der öfteren Wiederholung dieser Prozeduren eine innige Mischung aller Teile der Brühe herbeigeführt wird, so gleichen sich diese Unterschiede rasch aus und wir haben überall eine an Diazokörpern etwas schwächer gewordene Lösung.

Wenn dann das entwickelte Garn abgewunden oder ausgequetscht wird, so hält es immer noch ein bestimmtes Volumen dieser Lösung zurück und vermindert dadurch auch das Volumen der übrigen Standflotte.

Die jedesmalige Nachbesserung muß nun nicht nur dieses Volumen ergänzen, sondern auch das chemisch durch Farbstoffbildung und mechanisch (mit der im abgewundenen Garn enthaltenen Lösung) entzogene Nitranilin ersetzen.

Da in der Viskosität eine Verminderung nicht eintritt, genügt es, wenn die Nachbesserung den gleichen Dextringehalt besitzt wie die Standflotte. Wie ich im zweiten Teil dieses Buches bei Besprechung des dritten Falles nachgewiesen habe, läßt sich die Aufgabe in folgender Weise lösen:

Es sei V_1 das Volumen der Grundierbrühe, G_1 deren Gewicht, das sich entweder durch direkte Wägung oder durch Bestimmung der Dichte bezw. des Litergewichtes ermitteln läßt, und N_1 die darin enthaltene Menge Naphthol R, so entspricht dies $0{,}9725\ N_1$-Teilen Beta-Naphthol, und somit enthält die Grundierung pro Liter an Naphthol $n_1 = \frac{0{,}9725\ N_1}{V_1}$ g oder pro Kilo $n_2 = \frac{0{,}9725\ N_1}{G_1}$ g.

Die grundierte Baumwolle enthalte nach dem Abquetschen, Auswinden oder Schleudern pro 2 Pfd. a Gewichtsteile Grundierbrühe, was sich durch Wägen von trockenem und geschleudertem Garn genau konstatieren läßt. Dies entspricht dann einer Volumenmenge von $b = a\ \frac{V_1}{G_1}$ Volumteilen, Liter oder

Kubikzentimeter, je nachdem man V_1 in Litern oder Kubikzentimetern ausgedrückt hat.

Mit Hilfe dieser Daten läßt sich nun zunächst bestimmen, wieviel Naphthol auf 2 Pfd. Garn eingetrocknet wird: $n_3 = a n_2 = b n_1 = a n_1 \frac{V_1}{G_1}$.

Da nun aber die Dichte der Grundierbrühe nur wenig von jener des Wassers verschieden ist, so werden auch die Werte n_1 und n_2 sowie a und b wenig differieren, und man kann einfach den durch Wägung ermittelten Wert a gleich b setzen, indem man statt Gramm nun Kubikzentimeter nimmt. Dann ist $n_3 = a n_1$.

Da die Kupplung von Naphthol und Nitranilin im molekularen Verhältnisse erfolgt, braucht man auf 144 g Naphthol je 138 g Nitranilin oder für 1 g Naphthol 0,958 g Nitranilin, so daß wir für n_3 g Naphthol $n_4 = 0.958\, n_3$ g Nitranilin brauchen. Diese Menge wird also von 2 Pfd. Garn beim Entwickeln dem Bade durch chemische Bindung entzogen.

Bezeichnen wir nun mit V_2 das Volumen der Standflotte beim Entwickeln, das mit je 2 Pfd. Garn in Reaktion tritt, und mit G_2 das Gewicht derselben, ferner mit N_2 den Nitranilingehalt dieser Flotte, so ergibt sich daraus der Gehalt pro Kilo Standflotte $n_5 = \frac{N_2}{G_2}$ oder pro Liter mit $n_6 = \frac{N_2}{V_2}$, was somit die Anfangskonzentration des Entwicklungsbades repräsentiert. Bezeichnen wir endlich die Gewichts- und Volumenmengen Brühe, welche das entwickelte Garn pro 2 Pfd. nach dem Abwinden oder Ausquetschen noch enthält und somit dem Bade entzieht, mit p bezw. s, so lassen sich dieselben auch wieder durch Wägung ermitteln, wobei man einerseits das Gewicht des trockenen, ungebeizten Garnes und andererseits die Dichte der Standflotte nach dem Entwickeln zugrunde zu legen hätte, da hierbei eine, wenn auch sehr geringe Dichtenänderung stattfinden wird: $s = p \cdot \left(\frac{V'_2}{G'_2}\right)$, wobei V'_2 und G'_2 die entsprechenden Größen nach der Kupplungs-Reaktion bedeuten. In der Praxis genügt es jedoch, wenn man auch hier p und s gleichsetzt.

Nachdem wir pro 2 Pfd. Garn n_4 g Nitranilin dem Bade entzogen haben, enthält dieses nur noch $N_2 - n_4$ g im Volumen V_2 und somit im Liter $\frac{N_2 - n_4}{V_2}$ oder mit Rücksicht darauf, daß $\frac{N_2}{V_2} = n_6$, kann man dies auch schreiben $n_6 - \frac{n_4}{V_2}$. Um nun die Betrachtung von den Dichtenänderungen durch Ausziehen des Nitranilins einerseits, die Bildung von Natriumacetat oder Sulfat andererseits unabhängig zu machen, basieren wir dieselbe nur auf das Volumen.

Das im Garn verbleibende Volumen s enthält nun eine Menge von $s\left(n_6 - \frac{n_4}{V_2}\right)$ g Nitranilin, so daß der Gesamtverlust beim Entwickeln von 2 Pfd. s Volumteile Brühe und eine Nitranilinmenge von $n_4 + s\left(n_6 - \frac{n_4}{V_2}\right)$ g beträgt.

Damit die Brühe eine konstante Stärke behalte, muß die Nachbesserung beides ersetzen und somit im Volumen s enthalten $n_4 + s\left(n_6 - \frac{n_4}{V_2}\right)$ g Nitranilin, was auf 1 l gerechnet die notwendige Konzentration der Nachbesserung n_x ergibt: $n_x = n_6 + \frac{n_4}{s} - \frac{n_4}{V_2}$.

Diese Formel, deren Ableitung hier nur angedeutet werden konnte, gilt in aller Strenge, wie im zweiten Teil des Buches ganz allgemein nachgewiesen ist.

Ein Beispiel wird die Anwendung der Formel erleichtern.

Die Grundierbrühe bei Ia-Farbe enthält pro Liter 22,5 g Naphthol R = 22 g Beta-Naphthol, also $n_1 = 22$. Wenn nun nach dem Schleudern 2 Pfd. Garn noch 500 g Brühe enthalten, so kann man $a = b = 500$ ccm = 0,5 l setzen. Dann ist $n_3 = 11$ g Naphthol pro 2 Pfd.

Dieser Menge entspricht $n_4 = 0{,}958\ n_3 = 10{,}54$ g Nitranilin.

Die nach dem Abwinden im entwickelten Garn zurückbleibende Flüssigkeitsmenge s betrage endlich 750 ccm = 0,75 l.

Wenn man pro 2 Pfd. Garn 25 l Standflotte hat, also $V_2 = 25$, und dieser eine Anfangsstärke von $n_6 = 14$ g Nitranilin pro Liter gegeben hat, so ist $n_x = 14 + \frac{10{,}54}{0{,}75} - \frac{10{,}54}{25} = 27{,}63$ g Nitranilin pro Liter.

Wäre jedoch $s = 700$ ccm = 0,7 l, so wird $n_x = 28{,}64$ g.

Die Nachbesserungsflotte muß daher fast genau doppelt so stark sein wie die Standflotte, woraus sich ein sehr einfaches Arbeiten ergibt.

Man bereitet eine Diazolösung mit 28 g Nitranilin pro Liter und verdünnt sie für die Standflotte zum Anfangen aufs doppelte Volumen, wozu man aber nicht Wasser, sondern eine gleichstarke, hier also 2 %ige Dextrinlösung benutzt. Bessert man dann mit der unverdünnten Diazolösung nach, so bleibt sowohl der Dextringehalt bezw. die hierdurch bedingte Viskosität, wie auch die Konzentration der Flotte konstant, und man kann absolut sicher arbeiten.

Ein Aufbrauchen der Entwicklungsbrühe, so wie man dies bei der Grundierung tun kann, ist natürlich ausgeschlossen, da der Nitranilingehalt bei je 2 Pfd. um 21 g sinkt und daher bald gelbstichige und streifige Färbungen auftreten würden.[1]) Man kann daher höchstens 2—3 kg ohne Nachbesserung entwickeln, dann muß man die übrigbleibende Brühe, welche von abgefallenem Naphthol, das erst in der Brühe kuppelte, mehr oder weniger trüb und außerdem noch durch gebildete Zersetzungsprodukte verunreinigt ist, wegschütten oder bei kontinuierlichem Betrieb nach je 6 Std. filtrieren, ehe man damit weiter arbeitet.

Je kleiner man das Volumen der Standflotte halten kann, um so rascher und öfter erneuert sich dieselbe gewissermaßen durch die Nachbesserung und um so weniger können sich solche Verunreinigungen darin anhäufen.

Ferner ist aus der Formel für die Berechnung der Stärke der Nachbesserung ersichtlich, daß man dieselbe um so kleiner halten kann, je geringer das Volumen der Standflotte ist, so daß man also, abgesehen von der Verkleinerung des endlichen Verlustes durch Wegschütten des Restanten, aus ökonomischen Gründen streben wird, in einer möglichst kurzen Flotte zu entwickeln, was ja bei Zusatz von Dextrin, wo man mit dem Garn unbesorgt hantieren kann, auch möglich ist.

Für Handarbeit kann man jedoch kaum unter 25—20 l herabgehen, und ich habe es zweckmäßig gefunden, solange die Arbeiter noch nicht gut eingeübt sind, mit 30 l Standflotte zu beginnen und dieselbe später auf

[1]) Wir kommen bei Besprechung der Entwicklung in variablen Flotten eingehend auf das Problem zurück.

25 l zu reduzieren. Hat man aber Leute, die flott und sicher passieren, so kann man sogar noch darunter gehen und mit 20—21 l arbeiten. Unter dieser Menge wird die Manipulation auf Terrinen schon wieder schwieriger und was man etwa an Brühe erspart, verringert man an Produktion.

Wenn in manchen Vorschriften und Zirkularen von Farbenfabriken Terrinenfüllungen von 12—15 l empfohlen werden, so ist dies meist nur deshalb angegeben, um eine recht billige Kalkulation zu erzielen.

Dagegen ist es beim Arbeiten auf Passiermaschinen durch entsprechende Form des Troges möglich, das Volumen der Entwicklungsflotte auf 15—16 l zu reduzieren (Passiermaschinen der Zittauer Maschinen-Fabrik und von J. Timmer in Koesfeld). Bei der Hauboldschen Maschine ist eine Reduktion der Standflotte nicht möglich, und man muß dann eben auf große Produktion sehen, damit sich der Verlust entsprechend auf die größere Garnmenge verteilt. Daß man natürlich um so sparsamer arbeitet, je schärfer man das Garn nach dem Entwickeln abwindet oder ausquetscht, ist selbstverständlich.

Obwohl die Anwendung des Dextrinzusatzes von den betreffenden Färbern, denen ich das Verfahren eingerichtet hatte, im eigenen Interesse jahrelang geheim gehalten wurde, gelangten doch auch aus einzelnen Betrieben darüber Mitteilungen zur Kenntnis anderer Farbenfabriken, natürlich ohne jede theoretische Begründung, und es ist interessant, zu sehen, wie man sich die Wirkung dieses Zusatzes zu erklären suchte.

So findet sich in dem bereits zitierten Zirkular der Firma L. Cassella & Co. No. 2069 vom November 1899 folgende Anmerkung:

„Bei den ersten Partien machen sich in dem Rot bisweilen gelbliche Streifen bemerkbar, die hauptsächlich dadurch entstehen, daß die zum Trocknen der gebeizten Garne dienenden Holzstäbe noch nicht genügend mit Naphthollösung durchtränkt sind. Dieser Übelstand läßt sich durch Zugabe von Dextrin zur Entwicklungsflotte fast ganz beheben, und zwar empfehlen wir der Flotte A (saure Diazolösung) 3 l und der Terrine für die ersten 2 Pfd. einmal 600 ccm Dextrinlösung 1 : 2 zuzusetzen. Der Ton des Rot erfährt durch den Dextrinzusatz keine merkliche Veränderung."

Diese Anmerkung zeigt, daß der Autor noch wenig Erfahrung auf dem Gebiete hatte, denn erstens sind die Stockstreifen nicht gelblich, sondern meist weiß oder rötlichweiß, und zweitens kann ein Dextrinzusatz zur Entwicklungsbrühe doch diesen Stellen nicht das fehlende Naphthol ersetzen; man müßte sich nur vorstellen, daß das Dextrin rein mechanisch den im Bade vorhandenen roten Farblack dort anklebt, was mit Rücksicht auf das folgende Waschen und Seifen doch wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Nun ergibt sich aber die Frage, wie der Dextringehalt zu dosieren ist, wenn man bei Einhaltung eines konstanten Verhältnisses zwischen

Naphthol und Nitranilin **hellere Färbungen** herstellen will, indem man schwächere Beizen und entsprechend schwächere Entwicklungsbäder anwendet.

Daß man hierbei den Dextringehalt nicht vermindern darf, ist leicht einzusehen, weil man hierdurch die Viskosität der Flotten vermindern würde. Nachdem nun aber einerseits die Kupplung in verdünnteren Diazolösungen langsamer erfolgt als in konzentrierteren und außerdem die Praxis ergeben hat, daß die Farbe mit abnehmender Dunkelheit in bezug auf Egalität empfindlicher wird, erscheint eher eine Erhöhung der Dextrinmenge als zweckmäßig, und es hat sich bei diesbezüglichen Versuchen im großen ergeben, daß man sicher arbeitet, wenn man für jedes $^1/_{11}$, um das man die Stärke der Grundierung und die Konzentration des Entwicklungsbades vermindert, die Dextrinmenge um $^1/_{11}$ der ursprünglichen $2^0/_0$ erhöht, so daß man für ein Rot von halber Stärke mit 11 g Naphthol pro Liter Grundierung und 7 g Nitranilin in der Entwicklungsbrühe letzterer um die Hälfte mehr, also $3^0/_0$ Dextrin zuzugeben hätte.

Daraus ergibt sich:

c) Übersichtstabelle für prima Farben in verschiedenen Stärken: Standflotte $V_2 = 25$ l, Nachbesserung $s = {}^3/_4$ l.

	Dunkelheit		normal	$- ^1/_{11}$	$- ^2/_{11}$	$- ^3/_{11}$	$- ^4/_{11}$
Grundierung.	Naphthol R pro Liter	g	22,5	20,5	18,5	16,4	14,4
	n_1 = g Naphthol pro Liter	g	22	20	18	16	14
	b = Schleuder-Effekt	l	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	n_3 = g Naphthol pro 2 Pfd.	g	11	10	9	8	7
$n_x = n_6 + \frac{n_1}{s} - \frac{n_1}{V_2}$.	n_4 = g Nitranilin pro 2 Pfd.	g	10,54	9,58	8,62	7,66	6,71
	n_6 = Anfangsstärke berechnet	g	14	12,7	11,4	10,1	8,7
	n_x = Nachbesserung berechnet	g	27,63	25,1	22,6	20	17,4
Praktische Verhältnisse für Entwickl.	Anfangsstärke n_6	g	14	12,5	11,5	10	9
	Nachbesserung n_x	g	28	25	23	20	18
	Nitranilin in 25 l Standflotte N_2	g	350	312,5	287,5	250	225
	Dextrin pro Liter	g	20	21,82	23,64	25,46	27,28

Der sich gegen Ende der 90er Jahre bald zwischen den einzelnen Fabriken und deren Produkten entwickelnde Konkurrenzkampf führte zur Herausgabe von immer wieder billiger scheinenden Methoden und Rezepten, welche die unerfahrenen Färber und Fabrikanten durch den vorgerechneten Preisvorteil für diese Produkte gewinnen sollten, wenn auch vielfach dabei die Hoffnung mitspielte, daß der betreffende Konsument, welcher bisher

mit einem anderen Produkt gearbeitet hatte, ja seine meist bessere Methode beibehalten könne. Den Vertretern der Fabriken war es ja meist nicht darum zu tun, daß der Betreffende wirklich nach dem von ihrem Hause gegebenen Verfahren arbeite und hierdurch spare, sondern daß er ihnen den Entwickler zu einem möglichst hohen Preise abkaufe bezw. einen großen Abschluß mache; wenn dann das empfohlene billige Verfahren sich als unbrauchbar erwies, konnte er wieder nach seinem alten Verfahren arbeiten, die Hauptsache war ja erreicht.

In den seltensten Fällen kümmerten sich die Chefs später weiter darum, ob die beim Abschluß versprochenen Ersparnisse auch wirklich gemacht wurden, und wenn die Meister oder Vorarbeiter dann entsprechend mehr Material verbrauchten, um beim Färben keine Anstände zu haben, so erfuhr der Chef meist nichts davon, und dem Lieferanten bezw. dessen Vertreter war eine Erhöhung des Konsums ja nur erwünscht.

Da man, um beim Vorfärben nach solchen Rezepten doch wenigstens einige Pfund leidlich anständig zu bekommen, die Standflotte nicht gar zu schwach machen durfte, sparte man in der Dosierung der Nachbesserungen, sei es, weil man tatsächlich hoffte, mit den angegebenen Mengen, die ja niemals berechnet, sondern immer nur nach dem Gefühl taxiert waren, auszukommen, oder aber weil man direkt von der Annahme ausging, daß der Färber schon von selbst mehr nehmen werde, wenn er bei größeren Partien finde, daß es mit den angegebenen Mengen nicht geht.

Daß solche Rezepte vielfach herausgegeben wurden, ohne auch nur einmal praktisch erprobt zu sein, beweisen Druckfehler, die sich in einzelnen Fällen durch Jahre hin in den folgenden Rezepten wiederholen, obwohl man beim ersten Versuch schon hätte darauf kommen müssen.

Diese Gestaltung der Verhältnisse zwang mich einerseits, weitere Verbilligung bei sicherer Arbeitsweise anzustreben und andererseits auch die Erscheinungen beim Entwickeln in Flotten, deren Konzentration infolge von ungenügender Nachbesserung sinkt, einer theoretischen und praktischen Untersuchung zu unterziehen, um bei mir vorgelegten Rezepten sofort und ohne erst Versuche anstellen zu müssen, konstatieren zu können, wie weit dieselben praktisch anwendbar seien.

Mit Hilfe der bereits besprochenen und angewendeten Formel für die Stärke der Nachbesserung läßt sich zunächst in jedem Falle leicht kontrollieren, ob die angegebene Nachbesserung auch genügt, das Entwicklungsbad auf der anfänglichen Stärke zu erhalten. Andererseits kann man dieselbe auch dazu benutzen, um bei gegebener Stärke der Nachbesserung n_x die derselben entsprechende Anfangskonzentration n_6 zu rechnen, wodurch man den Grenzwert erhält, welchem sich die Stärke des Entwicklungsbades beim Arbeiten allmählich nähern muß.

Wenn auch über das Gesetz, nach welchem letzteres geschieht, aus der Formel nichts zu ersehen ist, so genügt sie vollständig, um die Reellität eines Rezeptes zu prüfen. Wir können der Übersichtlichkeit

halber die Resultate meiner diesbezüglichen Arbeiten nach zwei getrennten Problemen besprechen:

1. die Entwicklung von Färbungen in schwächeren Flotten, als dies bei der Prima-Farbe der Fall war, und
2. die Verwendung von Flotten mit variabler bezw. sinkender Konzentration zum Entwickeln.

d) Das Entwickeln von Färbungen in schwächeren Flotten.

Während wir bisher bei einer normalen Stärke der Grundierung, entsprechend 22 g Naphthol pro Liter, eine konstante Stärke des Entwicklungsbades von 14 g Nitranilin pro Liter angewendet haben und bei helleren Nuancen die Mengen beider im gleichen Maße vermindert wurden, können in der Praxis Fälle vorkommen, wo man durch den Preis gezwungen ist, billiger zu arbeiten und nun einerseits die ölärmeren Grundierungen der S. 90 und 94 gegebenen Tabellen, andererseits aber auch schwächere Entwicklungsbäder verwenden muß.

Allerdings wird hierbei die Gefahr, eine gelbere, magerere Nuance zu erzielen, größer, die Reibechtheit kann schlechter werden, und auch Unegalitäten, gelbe Streifen und Flecken sind dabei immer mehr zu fürchten als bei starken Bädern. Da die schwächeren Lösungen langsamer kuppeln, sind die Resultate weit mehr von der Geschicklichkeit und Schnelligkeit des Arbeiters beim Manipulieren abhängig, und außerdem machen sich auch kleine Unregelmäßigkeiten und Fehler beim Nachbessern stärker geltend.

Die schnell kuppelnden Körper: Nitranilin, Nitrosamin und Nitrazol sind in dieser Beziehung etwas günstiger und leichter zu behandeln als das langsam kuppelnde Azophorrot, doch gelang es mir, durch entsprechende Regulierung der Dextrinmenge auch diese Schwierigkeit zu beheben.

Jetzt, wo man zu wenig Diazokörper in der Brühe hat, als daß die eindringende und dem Faden adhärierende Flüssigkeitsmenge imstande wäre, das ganze dort befindliche Naphthol momentan zu fixieren, muß man dafür sorgen, daß durch die rasche und intensive Hantierung eine Erneuerung dieser Flüssigkeitsteile stattfindet, ehe noch die Kupplungsfähigkeit des Naphthols durch Auswaschung oder Ausfällung wenigstens für die Faser verloren ist.

Die Versuche ergaben nun, daß man dies durch eine weitere Erhöhung der Viskosität, also der Dextrinmenge erreichen kann, und zwar ist es leicht einzusehen, daß eine schwächere Entwicklungsbrühe bei Verwendung für eine starke Grundierung die unterstützende Wirkung des Verdickungsmittels in höherem Maße brauchen wird, wie wenn man damit eine proportional ebenfalls schwächere Grundierung zu behandeln hat. Nachdem wir dort für jedes $^{1}/_{11}$ Naphthol und Nitranilin weniger um $^{1}/_{11}$ Dextrin mehr angewendet haben, ergaben hier die Versuche, daß man, um sicher zu arbeiten, für die Bestimmung der erforderlichen Dextrinmenge ein anderes Gesetz anwenden muß, welches sich einfach in der

Form ausdrücken läßt, daß das Produkt aus den im Liter enthaltenen Nitranilin- und Dextrinmengen einen konstanten Wert haben muß, dessen Größe mit dem bei der entsprechenden Stärke der Prima-Farbe resultierenden Wert dieses Produktes gleich ist.

Der Dextringehalt wächst somit bei ein und derselben Stärke der Grundierung in umgekehrter Proportion zum Nitranilingehalt des Entwicklungsbades. Hierdurch ist die Berechnung des Dextringehaltes eine sehr einfache: Für ein Rot normaler Stärke = 22 Naphthol pro Liter Grund hatten wir bei prima Farbe 14 g Nitranilin und 20 g Dextrin, somit ist das Produkt $20 \times 14 = 280$; wollen wir mit 9 g Nitranilin im Liter arbeiten, so brauchen wir ca. 31 g Dextrin pro Liter (= 3,1%), damit das Produkt 279 wird, und wollen wir auf halbe Stärke von nur 7 g Nitranilin gehen, so müßten wir die Dextrinmenge verdoppeln, damit wieder das Produkt $7 \times 40 = 280$ wird.

Handelt es sich um das Entwickeln einer helleren Farbe, so ist der Wert des Produktes ein kleinerer, z. B. für eine Farbe, die um $^1/_{11}$ lichter ist, beträgt derselbe ca. 276,8, woraus sich für eine Stärke von 7 g Nitranilin eine Dextrinmenge von 39,7 g berechnet. Reduzieren wir die Konzentration bis auf 5,6 g Nitranilin, so muß die Dextrinmenge bis auf 49,4 g erhöht werden. Für eine Farbe von der Stärke $- ^3/_{11} = 16$ g Naphthol pro Liter ist der Wert des Produktes 257, so daß bei 6,5 g Nitranilin 39 g Dextrin und bei 5 g Nitranilin 51,4 g Dextrin nötig sind.

Wie bereits erwähnt, sind die so ermittelten Mengen nicht als absolute Werte aufzufassen, sondern in erster Linie von der Qualität des Dextrins und der verdickenden Kraft desselben, richtiger ausgedrückt, der durch dasselbe der Flüssigkeit erteilten Viskosität abhängig und daher bei Verwendung verschiedener Sorten nach Bedarf zu korrigieren.

Im allgemeinen kann man diese Zahlen als Durchschnittswerte gelten lassen und in speziellen Fällen versuchen, wie weit man in der Dextrinmenge zurückgehen kann, ohne den Effekt zu schädigen.

Einen unnötigen Dextrinüberschuß wird man aus zwei Gründen vermeiden: Erstens wirken, wie ich bereits bemerkt habe, Verdickungsmittel zersetzend auf die Lösungen von Diazokörpern ein, und es wird dies um so stärker der Fall sein, je verdünnter die Diazolösung (weil dann durch Hydrolyse mehr leicht zersetzliches freies Diazohydrat vorhanden sein wird als in einer stärkeren Brühe) und je mehr von dem Verdickungsmittel darin enthalten ist, und zweitens, weil man dadurch wieder die Materialkosten erhöht; man kann endlich so weit kommen, daß man mehr an Dextrin ausgibt, als man am Entwickler erspart.

Jedenfalls muß die durch den Dextrinzusatz erzielte Viskosität der Brühe genügend sein, um den Beginn des Netzens so weit hinauszuschieben, bis man durch die Hantierung beim Passieren die Entwicklungsbrühe in alle Zwischenräume und um alle Fäden in ungeschwächtem Zustande hinbringen kann, und es scheint, daß mit zunehmender Viskosität

die Dicke der adhärierenden Flüssigkeitszone, welche ihren Vorrat an Diazokörper ebenfalls an die Faser abgeben kann, innerhalb gewisser Grenzen zunimmt, so daß sich hierdurch die Abnahme der anfänglichen Konzentration der Entwicklungsbrühe wieder etwas ausgleicht.

Nachdem die ursprünglich adhärierende Zone ihren Diazokörper an die Faser abgegeben hat, kann es immer noch vorkommen, daß nicht alles Naphthol durch Kupplung verbraucht ist, sondern ein Teil desselben noch als lösliches Naphtholnatrium in und auf der Faser sitzt, indem einerseits das kapillare Voreilen der Säure durch das Dextrin gehindert und andererseits auch das Lösen des Naphtholnatriums im Wasser durch die Dickflüssigkeit desselben verzögert wird, so daß es möglich ist, durch flottes Hantieren eine Erneuerung der adhärierenden Schicht zu erreichen und dem Naphthol frische Brühe mit Diazokörper zur Vollendung der Kupplung zu bieten, ehe dasselbe ausgelaugt oder ausgefällt ist.

Daß die Kupplung allmählich erfolgt, kann man ganz deutlich an der Änderung der Nuance sehen, indem dieselbe zuerst orangerot ist und beim weiteren Hantieren fortschreitend immer röter wird, während man unter gleichen Konzentrationsverhältnissen mit einer unverdickten Brühe an den zuerst eintauchenden und netzenden Stellen ein gelbstichiges Rot, an den später netzenden aber nur mehr ein bronziges Orangegelb erhält und ein weiter fortgesetztes Hantieren an Nuance und Egalität nichts mehr verbessert, sondern nur eine starke Bildung von Farblack in der Brühe ergibt, indem das herausgelöste Naphtholnatrium mit dem darin enthaltenen Diazokörper kuppelt, wodurch zwar das Bad entsprechend geschwächt, die Faser aber nicht gefärbt wird.

Wenn man nun mit solchen schwächeren Entwicklungsbädern arbeiten will, darf man sich nicht damit begnügen, ein für allemal die erforderliche Konzentration von Standflotte und Nachbesserung zu berechnen, sondern man muß sich auch vergewissern, daß man nicht durch kleine Änderungen beim Ausschleudern der naphtholierten Garne zu weitgehende Erschöpfung der Entwicklungsbrühe zu befürchten hat, indem man von Zeit zu Zeit den Schleudereffekt durch Wägungen kontrolliert.

Außerdem kann man mit Hilfe der Nachbesserungsformel die Werte für n_6 berechnen, wenn man z. B. ein Schleudern auf 530 oder 550 ccm pro 2 Pfund annimmt. Um ein Urteil zu gewinnen, welchen Einfluß kleine Fehler und Verluste beim Nachbessern haben, kann man aus der Formel den Minimalwert für die Nachbesserungsmenge s berechnen oder für ein entsprechend kleineres s, z. B. 700 ccm anstatt 750, den Grenzwert für n_6 ermitteln. Zweckmäßig legt man dann bei der Berechung der Dextrinmenge die möglicherweise erreichbare geringere Konzentration der Standflotte zugrunde.

Handelt es sich jedoch hierbei um größere Schwankungen in der Stärke, so muß man schon nach den im folgenden Kapitel über das

e) Tabelle der Konzentrationsverhältnisse schwächerer Bäder.

	Dunkelheit:	normal		um $^1/_{11}$ lichter (20 N.)				um $^3/_{11}$ lichter (16 N.)		
	Qualität:	Ia	II	Ia	II	III	VI	Ia	IV	V
Für $b = 0{,}51$.	Naphthol n_3 pro 2 Pfd. . . . g	11		10				8		
	Nitranilin n_4 „ 2 „ . . . g	10,54		9,58				7,66		
Berechnet für $b = 0{,}51$ l, $s = 0{,}75$ l.	Anfangsstärke Nitranilin pro Liter . . . n_6 . . . g	14	7,5	12,5	7,5	6,7	5,6	10,1	6,5	5
	Stärke der Nachbess. Nitranilin pro Liter n_x . . . g	27,6	21	25	19,8	19	18	20	17,5	15
	Dextringehalt der Standflotte pro Liter d_0 . . . g	20	37,3	21,8	36,9	41,3	50	25,5	40	52
	Produkt $c_0 d_0$ (Nitranilin × Dextrin) . . P	280	280	277	277	277	280	258	260	260
Praktische Verhältnisse für $b = 0{,}5$ l, $V_2 = 21$ l, $s = 0{,}75$ l.	Anfangsstärke Nitranilin pro Liter . . . n_6 . . . g	14	7,5	12,5	7,5	6,7	5,6	10	6,5	5
	Volumen der Standflotte . . . . V_2 . . l	21	21	21	21	21	21	21	21	21
	Nitranilinmenge darin $n_6 V_2$. g	294	158	263	158	141	118	210	137	105
	Dextringehalt der Standflotte pro Liter d_0 . . . g	20	37,3	22	37,3	40	50	25,5	39	50
	Produkt $c_0 d_0$	280	280	275	280	268	280	255	253	250
	Stärke der Nachbess. Nitranilin pro Liter n_x . . . g	28	21	25	21	20	18	20	17,5	15
	Volumen der Nachbesserung . . . . . . s . . . l	0,750	0,750	0,750	0,750	0,750	0.750	0,750	0,750	0,750
	Dextringehalt der Nachbesserung . . . Δ . . . g	20	37,3	22	37,3	40	50	25,5	39	50
Grenzwerte für Konzentration und Dextringehalt der Entwicklungsbäder.	$b = 0{,}500$ l n_6 . . . g	14,5	7,5	12,7	8,7	7,7	5,7	10,15	7,65	5,2
	$s = 0{,}750$ l Δ . . . g	19,3	37,3	21,6	31,6	35,7	50	25	33,3	48
	$b = 0{,}530$ l n_6 . . . g	13,7	6,65	12	8	7	5	9,6	7	4,5
	$s = 0{,}750$ l Δ . . . g	20,5	42,2	23	34,4	39,3	55	26,6	36,4	56,7
	$b = 0{,}550$ l n_6 . . . g	13,1	6,1	11,45	7	6,5	4,45	9,16	6,5	4,2
	$s = 0{,}750$ l Δ . . . g	21,4	47,3	24	39,3	42,3	62	27,9	39	60
Grenzwerte bei reduziert. Nachbess.	$b = 0{,}500$ l n_6 . . . g	13,4	6,4	11,75	7,75	6,7	4,75	9,4	6,9	4,4
	$s = 0{,}700$ l Δ . . . g	20,8	44	23,4	35,4	40	58	27	37,5	58
Minimalwert der Nachbesserung s für $b = 0{,}500$ l, bei konst. Stärke	l	0,727	0,750	0,740	0,685	0,700	0,746	0,740	0,675	0,742

Arbeiten mit variablen Bädern entwickelten Grundsätzen vorgehen, doch ist es, wenn möglich, besser, solche Verhältnisse zu vermeiden.

Um sich nun während des Betriebes rasch überzeugen zu können, ob die Entwicklungsbäder in Ordnung sind, kann man bei Passiermaschinen auf einer Seite bezw. in einen Trog doppelte Nachbesserung geben und nun beobachten, ob sich beim Entwickeln gleicher und gleichstark naphtholierter Garne in den beiden Trögen ein merklicher Unterschied in den Nuancen zeigt.

Nehmen wir an, daß die Standflotte 5 g Nitranilin pro Liter enthält, so haben wir in 15 l 75 g. Bessern wir nun 2 mal $^3/_4$ l einer Lösung mit 15 g pro Liter nach, so erhöht sich die Konzentration um 10 $^0/_0$ auf 5,5 g, was noch keinen auffälligen Unterschied in der Schnelligkeit der Kupplung ergibt. War aber die Standflotte schon schwächer, z. B. nur 3 g, so steigt sie hierdurch auf 3,7, also fast um ein Viertel, was sich in der Schnelligkeit, mit der die Farbe aus Orange in Rot übergeht, schon stark ausdrückt. Natürlich muß man dann in einem solchen Falle erst die Konzentration wieder auf die richtige Höhe bringen, ehe man weiter arbeiten läßt. Auf Grund der im Großbetriebe gewonnenen Erfahrungen habe ich die in der vorstehenden Tabelle (S. 131) enthaltenen Verhältnisse berechnet und vielfach praktisch angewendet.

Geht man im Volumen der Nachbesserung unter die angegebene Minimalmenge, so sinkt die Konzentration, wie aus der vorletzten Kolonne dieser Tabelle für $s = 0,7$ l ersichtlich ist.

f) Berechnung der Konzentration variabler Flotten.

Bisher haben wir stets den Grundsatz eingehalten, daß die Nachbesserung stark genug sein muß, um den Verbrauch jedesmal vollständig zu decken, so daß wir, wenn eine spontane Zersetzung in nennenswertem Maße nicht stattfindet (was man bei richtig bereiteten Diazobädern aus Nitranilin, solange sie nicht gar zu schwach sind, innerhalb der in Betracht kommenden Zeit von ca. 5 Stunden gelten lassen kann), eine konstante Stärke der Entwicklungsbrühe während der ganzen Entwicklung der Partie haben.

Nun sind aber im Laufe der letzten Jahre von verschiedenen Farbenfabriken Vorschriften herausgegeben worden, bei welchen die Nachbesserung viel zu schwach ist, um den Verbrauch zu decken, so daß die Konzentration sinken muß, entweder bis zu jener untersten Grenze, welche sich ergibt, wenn man in unsere Nachbesserungsformel für n_x den gegebenen Wert für die Stärke der Nachbesserung einsetzt und dann n_6 als zugehörigen Grenzwert der Anfangsstärke rechnet, oder aber bis zur vollständigen Erschöpfung in jenen Fällen, wo sich hierbei für n_6 Null oder ein negativer Wert ergibt.

Um nun aber zu erfahren, wie lange eine solche Brühe brauchbar sein wird, genügt es nicht, nur den Grenzwert zu bestimmen, welchen sie nach dem Passieren von unendlich vielen Kilos Garn erreichen wird,

sondern wir müssen imstande sein, die Konzentration nach jedem beliebigen Quantum zu berechnen.

Wie ich in meiner Dissertationsarbeit über die Gesetze der Konzentrationsänderungen im zweiten Teil dieses Buches nachgewiesen habe, läßt sich auch dafür eine allgemein gültige Formel aufstellen.

Wenn wir den Buchstaben die gleiche Bedeutung geben wie bei unserer einfachen Nachbesserungsformel für konstante Stärken und mit $c_0 = n_6$ die Anfangs-Konzentration, mit c_n die nach dem Passieren von n Kilo Garn erreichte Stärke der Entwicklungsbrühe bezeichnen, so ist allgemein:

$$c_n = n_x - n_4 \cdot \frac{V_2 - s}{V_2 \cdot s} + \left(c_0 - n_x + n_4 \cdot \frac{V_2 - s}{V_2 \cdot s}\right) \cdot \left(\frac{V_2 - s}{V_2}\right)^n$$

oder, wenn man das hierbei öfter vorkommende Volumsverhältnis $\frac{V_2 - s}{V_2} = \varphi$ setzt, vereinfacht sich die Gleichung zur folgenden Formel:

$$c_n = c_0 \cdot \varphi^n + \frac{1}{s}(n_x \cdot s - n_4 \cdot \varphi) \cdot (1 - \varphi^n),$$

welche sich auch zur Berechnung von n anwenden läßt, wenn c_0 und c_n gegeben sind.

Setzen wir in dieser Gleichung $n =$ unendlich, so verschwinden die $n$ten Potenzen von φ, da dieses kleiner wie Eins ist und seine Potenzen sich bei wachsendem Exponenten dem Werte Null nähern, und wir gelangen zu unserer nach n_6 aufgelösten einfachen Nachbesserungsformel:

$$n_6 = n_x - \frac{n_4}{s} - \frac{n_4}{V_2}.$$

Wir sehen daraus ferner, daß die sinkende Konzentration eine Exponentialfunktion ist und daher entsprechend dem Charakter derselben anfangs rasch, dann immer langsamer sinken wird, um sich dem Grenzwert zu nähern.

Wenn wir für n die aufeinander folgenden Werte einsetzen, lassen sich die jeweiligen Konzentrationen ermitteln, wobei man auch stets die folgende aus der vorhergehenden bestimmen kann, indem man die Formel anwendet:

$$c_n = c_{n-1} \cdot \varphi + \frac{n_x \cdot s - n_4 \cdot \varphi}{V_2} = c_{n-1} \cdot \varphi + C_1,$$

welche insofern einfach ist, als das zweite Glied einen konstanten Wert C_1 behält und man nur die vorhergehende Konzentration mit dem Volumsverhältnis φ zu multiplizieren und um das konstante zweite Glied C_1 zu vermehren braucht, damit man die folgende Konzentration erhält.

Andererseits kann man aber auch wieder die Frage stellen, wieviel Kilo Garn man in der gegebenen Brühe entwickeln kann, bis eine bestimmte Minimalstärke des Bades erreicht wird. In diesem Falle sind die Werte von c_0 und c_n gegeben und es ist n zu suchen. Unsere Gleichung gibt zunächst für diesen Zweck nach φ^n aufgelöst:

$$\varphi^n = \frac{c_n \cdot s - n_x \cdot s + n_4 \cdot \varphi}{c_0 \cdot s - n_x \cdot s + n_4 \cdot \varphi} = \frac{A}{B},$$

woraus mit Hilfe der Logarithmen endlich:

$$n = \frac{\log A - \log B}{\log \varphi}.$$

Wie sich beim Nachrechnen einer großen Reihe von Beispielen gezeigt hat, stimmen die Werte für c_{125}, d. h. die Konzentration nach dem Passieren von 250 Pfd. schon sehr gut mit den für $n =$ unendlich bezw. aus der einfachen Nachbesserungsformel für n_6 berechneten Zahlenwerten überein, so daß man in den meisten Fällen mit letzterer ausreicht.

Da jedesmal durch die Nachbesserung wieder Nitranilin zugeführt wird, kann die Konzentration effektiv nicht auf Null sinken, sondern ihr tiefster Wert wird dann erreicht sein, wenn beim Kuppeln alles verbraucht wurde, so daß nur die in der Nachbesserung zugesetzte Menge, auf das Volumen V_2 verdünnt, die Konzentration der Entwicklungsbrühe bedingt.

Wenn man daher die Garnmenge berechnen will, bei der vollständige Erschöpfung eintreten muß, hat man für c_n nicht Null, sondern den Wert $c_n = \frac{n_x \, . \, s}{V_2}$ einzusetzen, und kann dann das entsprechende n rechnen, was nur theoretisches Interesse hat, da man in so schwachen Flotten längst nicht mehr entwickeln kann, ebenso wie vorübergehend negative Werte der Konzentration praktisch nicht realisierbar sind.

Bezüglich der mathematischen Diskussion der Formel mit Rücksicht auf die Erschöpfung der Flotten glaube ich daher auf das bei der Behandlung des dritten Falles im zweiten Teil dieses Buches hierüber Gesagte verweisen zu können.

Jedenfalls war den Autoren der diversen Rezepte, welche zu Flotten mit sinkender Stärke führen, nicht einmal die einfache Nachbesserungsformel und deren Anwendung bekannt, sonst wären wir nicht mit Vorschriften beglückt worden, die zu ihrer Beurteilung einer so komplizierten mathematischen Untersuchung bedürfen.

Um die Anwendung der entsprechenden Formeln zu erleichtern, habe ich zunächst für meinen Gebrauch die Werte der Volumenfunktion φ für die wichtigsten Werte von V_2 und s berechnet und in Tabellenform zusammengestellt; ein Abdruck derselben ist am Schlusse des zweiten Teiles dieses Buches beigefügt, und bei der Besprechung der diversen Zirkulare und Vorschriften werden wir Gelegenheit haben, deren Benutzung an Beispielen zu zeigen.

g) Aufarbeiten der Entwicklungsbrühe ohne weitere Nachbesserung.

Nun können wir auch noch ein Problem der Betrachtung unterziehen, nämlich den Vorgang beim Aufarbeiten einer Entwicklungsbrühe ohne weitere Nachbesserung, also bei abnehmendem Volumen und sinkender Konzentration.

Wie ich im zweiten Teile bei der Besprechung der Entwicklung trockener Ware ohne Ergänzung nachgewiesen habe, gilt in diesem Falle für die Konzentration des Bades nach Entwicklung von n Kilo Garn:

$$c_n = c_o - \frac{n_4}{V_2} - \frac{n_4}{V_2 - s} - \frac{n_4}{V_2 - 2s} - \cdots\cdots - \frac{n_4}{V_2 - (n-1)s},$$

wofür man mit großer Annäherung die für kontinuierlichen Durchlauf der naphtholierten Ware giltige Formel benützen kann:

$$c_n = c_o - \frac{n_4}{s} \text{ log. nat. } \frac{V_2}{V_2 - n \cdot s}.$$

Die Konzentration erscheint hier als logarithmische Funktion, die in beschleunigtem Maße sinkt, wie aus der dort beigefügten Kurve ersichtlich ist. Es ist daher leicht begreiflich, daß man höchstens einige Kilo ohne Nachbesserung entwickeln darf, wenn man nicht verdorbenes Garn produzieren will.

Nachdem wir nun gesehen haben, daß man bei erhöhter Dextrinmenge mit schwächeren Flotten arbeiten kann, liegt es nahe, zu versuchen, ob und wie weit man beim Arbeiten mit variablen Flotten den Einfluß der sinkenden Menge Diazokörper durch eine entsprechend steigende Viskosität bezw. Dextrinmenge kompensieren kann, und da beide Größen in einem bestimmten Zusammenhange stehen, können wir das Problem zunächst mathematisch behandeln.

h) Berechnung der Dextrinmenge bei Flotten von variabler Stärke.

Während bei Flotten von konstanter Stärke auch die Dextrinmenge eine konstante ist, muß sie bei sinkendem Nitranilingehalt entsprechend steigen, wogegen sie bei steigendem Nitranilingehalt proportional sinken kann. Im ersten Falle hatten Standflotte und Nachbesserung den gleichen Dextringehalt, in den beiden letzten Fällen dagegen wird die Nachbesserung einen höheren bezw. niedrigeren Dextringehalt haben müssen, um eine allmähliche Änderung desselben in der Entwicklungsbrühe zu erreichen.

Wie wir bereits gesehen haben, muß wenigstens innerhalb der praktisch in Betracht kommenden Grenzen bei einer bestimmten Stärke der Grundierung das Produkt aus den im Liter Entwicklungsbrühe enthaltenen Mengen Nitranilin und Dextrin den konstanten Wert behalten, welchen wir bei der Primafarbe ermittelt haben.

Nennen wir denselben P, so ist der Ausdruck dieses Gesetzes $c_n \cdot d_n = P$, was geometrisch nichts anderes ist, als die Asymptotengleichung einer sogen. gleichseitigen oder rechtwinkligen Hyperbel, welche durch die Länge der halben Achse a konstruktiv bestimmt ist: $P = \frac{a^2}{2}$ und somit $a = \sqrt{2P}$.

Um einen solchen Vorgang graphisch zu verfolgen, können wir uns aus der allgemeinen Nachbesserungsformel für die aufeinander folgenden Werte von n oder aber für etwas größere Intervalle, z. B. von je 5 zu 5 Kilo Garn, die entsprechenden Nitranilinmengen c_n rechnen und als Ordinaten eintragen, wodurch wir ein Diagramm erhalten, welches uns den Verlauf der Konzentrationskurve für den Nitranilingehalt des Entwicklungsbades darstellt.

Wir können nun entweder für jeden Punkt dieser Kurve die zugehörige Dextrinmenge nach der Formel $d_n = \frac{P}{c_n}$ berechnen und als Ordinate einer zweiten Kurve eintragen, oder aber diese Werte dadurch ermitteln, daß wir uns

die Hyperbel mit der Halbachse $a = \sqrt{2P}$ in das gleiche Koordinatensystem einzeichnen und nun bedenken, daß das jeweilige c_n die Abszisse ist, während sich das zugehörige d_n als Ordinate des entsprechenden Punktes der Hyperbel ergibt.

Wir haben also durch den oberen Endpunkt von c_n eine Horizontale zu ziehen, bis diese die Hyperbel schneidet, dann ist die Strecke von diesem Schnittpunkte bis zur Ordinatenachse das entsprechende d_n, und wir brauchen es nur in den Zirkel zu nehmen und in der Verlängerung der ursprünglichen Ordinate von der Abszissenachse an aufzutragen, um die jenem n und c_n entsprechende Dextrinmenge d_n bezw. einen Punkt einer zweiten Kurve der Dextrinmengen zu erhalten. Für c_0 ist der zugehörige Punkt d_0, für eine Nitranilinmenge Null müßte d_n unendlich sein, was zwar praktisch wertlos ist, uns aber zeigt, daß die Kurve theoretisch betrachtet auch schon für endliche Werte von n ins Unendliche gehen kann.

Die Gleichung dieser Kurve erhalten wir, wenn wir in den Ausdruck $d_n = \frac{c_0 d_0}{c_n}$ anstatt c_n den Wert aus der allgemeinen Nachbesserungsformel einsetzen:

$$d_n = \frac{c_0 \, . \, d_0}{c_0 \, . \, \varphi^n + \frac{1}{s}(n_x \, . \, s - n_4 \, . \, \varphi)(1 - \varphi^n)} \, .$$

Weil wir vorläufig noch nicht wissen, ob und inwiefern wir imstande sind, diese Kurve praktisch zu realisieren, wollen wir sie „ideale Dextrinkurve“ nennen. Da ihre Ordinaten den reziproken Werten der Ordinaten einer gewissermaßen beschleunigt sinkenden Exponentialkurve proportional sind, so ist schon ohne eingehendere Untersuchung klar, daß dies eine ganz enorm ansteigende Kurve sein muß.

Experimentell könnte man sich etwa in der Weise helfen, daß man außer der jedesmaligen Nachbesserung noch durch Zugabe berechneter Mengen einer möglichst starken Dextrinlösung und reinen Wassers Volumen, Dextrin- und Nitranilingehalt der Standflotte für jedes Kilo der idealen Dextrinkurve gemäß einstellt, doch bedarf es wohl keiner Erörterung, daß ein solches Arbeiten für die Praxis nicht in Frage kommen kann.

Wir wollen daher untersuchen, zu welchen Resultaten wir gelangen, wenn wir der Nachbesserung einen entsprechend höheren Dextringehalt von Δ g pro Liter geben, um auf diesem Wege, ohne an der übrigen Arbeitsweise etwas zu ändern, eine allmählich Erhöhung des Dextringehaltes der Standflotte zu bewirken.

Da zwischen der naphtholierten Faser und dem in Lösung befindlichen Dextrin eine chemische Anziehung und Bindung weder anzunehmen noch zu konstatieren ist, handelt es sich für diesen Körper um ein einfaches Imprägnieren trockener Ware, wofür die Formel gilt:

$$d_n = d_0 \, . \, \varphi^n + \Delta(1 - \varphi^n)$$

(siehe zweiten Teil, ersten Fall), welche sich ja übrigens leicht aus der allgemeinen Nachbesserungsformel ergibt, wenn man darin $n_4 = 0$ setzt und anstatt der Buchstaben c_0 und c_n jetzt d_0 und d_n schreibt.

Wir erhalten hierdurch wieder die Gleichung einer Kurve der Dextringehalte, die sich experimentell leicht realisieren läßt und die wir daher die „effektive Dextrinkurve" nennen wollen. Sie ist, wie ersichtlich, eine normale, langsam steigende Exponentialkurve und kann somit mit der idealen Dextrinkurve nicht identisch sein.

Es ist daher notwendig, daß wir uns über das gegenseitige Verhältnis der beiden Kurven näher informieren, und da uns deren Charakter und Verlauf nur insofern interessiert, als dies den tatsächlich vorkommenden Fällen entspricht, können wir von einer allgemeinen Diskussion der Gleichungen absehen und diese Eigenschaften an Beispielen studieren.

Wir wollen für diesen Zweck zunächst als extremen Fall ein Färbe-Verfahren für Nitranilin S (Kapitel Nitranilin No. 29) benutzen, wobei wir, da es sich um eine Farbe handelt, die eher noch stärker grundiert ist als unsere Prima-Farbe, das Produkt $P = 280$ nehmen.

Nachdem wir dort die Nitranilinmengen c_n von 5 zu 5 kg schon berechnet haben, finden wir die zugehörigen Dextrinmengen d_n leicht, indem wir 280 durch die c_n dividieren und die erhaltenen Quotienten in der 3. Kolonne unserer Tabelle eintragen (S. 139).

Gleichzeitig konstruieren wir uns auch die Nitranilinkurve und die ideale Dextrinkurve, letztere eventuell mit Hilfe der Hyperbel $a = \sqrt{560} = 23{,}5$.

Wie wir sehen, entspricht das rasche Steigen der idealen Dextrinkurve durchaus nicht dem Charakter einer normalen Exponentialfunktion.

Um nun auch die effektive Dextrinkurve, welche in die letztere Kategorie gehört, konstruieren zu können, müssen wir zunächst Δ bestimmen, was mit Hilfe der Gleichung $\Delta = \dfrac{d_n - d_0 \,.\, \varphi^n}{1 - \varphi^n}$ geschieht.

Hierbei finden wir, was ja begreiflich ist, daß wir für jedes n und d_n, das wir einsetzen, einen anderen Wert für Δ erhalten.

Wir stellen diese Werte für Δ in einer folgenden Kolonne zusammen. Wenn wir nun in der Gleichung $d_n = d_0 \,.\, \varphi^n + \Delta\,(1 - \varphi^n)$ einen dieser Werte einsetzen und n resp. φ^n wachsen lassen, so erhalten wir eine Serie von Werten für d_n, die zusammen eine Kurve ergeben, welche die ideale Dextrinkurve in jenem Punkte schneidet, dessen d_n wir der Berechnung des Δ zugrunde gelegt hatten.

Während für größere Werte von n die ideale Kurve rasch emporsteigt, hebt sich diese effektive Kurve nur wenig, und es hat bei letzterer das Produkt $c_n \,.\, d_n$ nur für den Schnittpunkt seinen richtigen Wert, dagegen ist es für ein größeres Garnquantum schon zu klein.

Umgekehrt liegt für kleinere Werte von n die effektive Kurve höher, und es ist somit auf dieser Strecke das Produkt zu groß. Den Anfangspunkt mit c_0 und d_0 haben die beiden Kurven wieder gemeinsam, so daß also das Produkt $c_0 \,.\, d_0$ für die effektive Kurve anfangs wachsen, ein Maximum des Überschusses erreichen und dann sinken wird, bis es für den Schnittpunkt mit der idealen Kurve den richtigen Wert erreicht, um dann weiter zu sinken und, wenn c_n theoretisch Null werden kann, dort auch den Wert 0 zu erreichen. Man muß daher für d_n jenen Wert einsetzen, den das Bad entsprechend seinem Nitranilingehalt vor dem Entwickeln des letzten Kilo Garn erfordert.

Über den als zwecklosen, aber unvermeidlichen Verlust anzusehenden Überschuß des Produktes $c_n \cdot d_n$ zwischen den beiden Schnittpunkten der Kurven erhalten wir gleichfalls aus der Tabelle Aufschluß und sehen auch, daß die Abweichung der beiden Kurven um so geringer wird, je kürzer dieses Intervall, d. h. je kleiner n ist. Andererseits wird die Abweichung zwischen den beiden Arten von Kurven auch dann eine geringere, wenn die Nitranilinkonzentration nur wenig sinkt, weil dann auch die Steigung der idealen Dextrinkurve keine so rasche ist, wie wir aus einem zweiten Beispiele sehen, für das wir die schwächere Färbung mit Nitrosamin (zweiter Teil, Beispiele) benutzen wollen.

In letzterem Falle ist die ideale Dextrinkurve fast eine gerade Linie, welche die effektiven Kurven in immer weiter nach rechts und oben rückenden Punkten schneidet.

Ein wirkliches Zusammenfallen der Kurven findet nur dann statt, wenn wir ein Bad von konstanter Stärke haben, indem dann alle Kurven horizontale gerade Linien werden.

In der folgenden Zusammenstellung sind die berechneten Werte sowohl in tabellarischer Übersicht gegeben, wie auch durch die entsprechenden Diagramme (Fig. 42 u. 43) graphisch dargestellt, so daß eine weitere Erläuterung hierzu wohl unterbleiben kann.

Jedenfalls ist daraus zu sehen, daß man beim Arbeiten mit Flotten von sinkender Konzentration ein Gebiet betritt, dessen Verhältnisse man bei weitem nicht mit jener Sicherheit beherrschen kann, wie dies beim Arbeiten mit konstanten Bädern leicht möglich und für einen rationell organisierten Betrieb notwendig ist, weshalb man in der Praxis besser tut, die Ersparnisse auf anderen Gebieten anzustreben und die Nachbesserungen in der erforderlichen und berechneten Stärke zu geben, um den Nitranilingehalt der Bäder konstant zu halten; denn man darf nie vergessen, daß einerseits die Verdickungsmittel auch als Reduktionsmittel zersetzend auf den Diazokörper wirken und daß andererseits dessen spontaner Zerfall mit der Verdünnung zunimmt.

Dagegen bieten uns diese Untersuchungen gute Anhaltspunkte, den praktischen Wert verschiedener Rezepte schon ohne Versuch zu beurteilen.

Nachdem wir nun aus den Beispielen einen Einblick in die Natur der Kurven und Funktionen. mit denen wir hier zu rechnen haben, erlangten, können wir uns mit den Formeln weiter beschäftigen.

Zunächst können wir aus der Gleichung einer effektiven Dextrinkurve die Potenzen der Volumenfunktion φ^n eliminieren, indem wir dafür den Wert aus der allgemeinen Nachbesserungsformel einsetzen:

$$d_n = d_0 \cdot \varphi^n + \varDelta \cdot (1 - \varphi^n) = \varDelta + \varphi^n \cdot (d_0 - \varDelta) \text{ und } \varphi^n = \frac{c_n \cdot s + n_4 \cdot \varphi - n_x \cdot s}{c_0 \cdot s + n_4 \cdot \varphi - n_x \cdot s}$$

somit
$$d_n = \varDelta + (d_0 - \varDelta) \cdot \frac{c_n \cdot s + n_4 \cdot \varphi - n_x \cdot s}{c_0 \cdot s + n_4 \cdot \varphi - n_x \cdot s}.$$

Um nun diese Gleichung zur Bestimmung von $\varDelta$ für einen gewählten Wert von n benützen zu können, bringen wir die effektive Kurve mit der idealen

i) Tabelle der Dextrinmengen für das Beispiel: „Nitranilin *S*“.

n	c_n	d_n ideal	Δ_n aus d_n	Für Δ_5		Für Δ_{10}		Für Δ_{15}		Für Δ_{20}		Für Δ_{25}		Für Δ_{30}		Für Δ_{35}	
				d_n	P	d_n	P	d_n	P	d_n	P	d_n	P	d_n	P	d_n	P
0	10	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	7,7	36,4	72,5	**36,4**	**280**	39,3	303	43	331	48,4	373	60,4	465	81,9	631	152,3	1173
10	5,8	48,4	89	43	249	**48,4**	**280**	55,1	320	64,9	376	86,6	502	125,5	728	253,1	1468
15	4,3	65	109	48,4	208	56	241	**65**	**280**	78,4	337	108,2	465	161,3	694	335,8	1444
20	3,1	90	138	53	164	62,1	193	73,2	227	**90**	**280**	125,7	390	190,4	590	403	1249
25	2,0	140	203	56,5	113	67,1	134	80	160	98,4	197	**140**	**280**	214,3	429	458,1	916
30	1,2	233	319	59,4	71	71	85	85,2	102	105,6	127	151,5	182	**233,4**	**280**	502,4	603
35	0,52	539	700	62	32	74,3	39	89	46	116,6	61	161	84	249,2	130	**539**	**280**

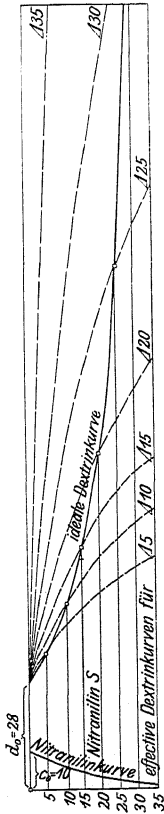



Fig. 42.

k) Tabelle der Dextrinmengen für „Nitrosamin“.

n	c_n	d_n ideal	Δ_n aus d_n	Für Δ_{25}		Für Δ_{50}		Für Δ_{100}	
				d_n	P	d_n	P	d_n	P
0	7,5	37,3	—	—	—	—	—	—	—
25	5,2	53	70,7	**53**	**275**	58,5	304	67,5	351
50	4	70	82,6	61,4	245	**69,8**	**275**	83,6	334
100	2,9	96,5	101,7	68	196	79	229	**96,5**	**275**

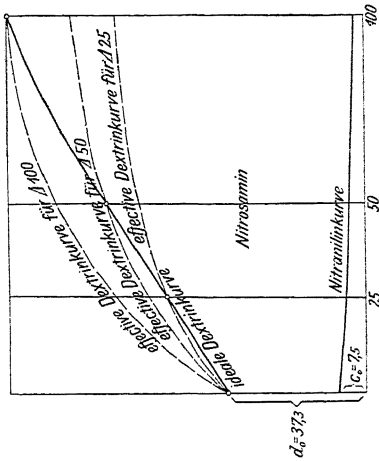



Fig. 43.

zum Schnitt, indem wir für $d_n = \frac{c_0 \, . \, d_0}{c_n}$ setzen und die Gleichung dann nach Δ auflösen.

Zunächst befreien wir sie vom Nenner:

$$d_0 \, . \, c_0^2 \, . \, s + d_0 \, . \, c_0 \, . \, n_4 \, . \, \varphi - d_0 \, . \, c_0 \, . \, n_x \, . \, s = \Delta \, . \, c_0 \, . \, c_n \, . \, s + \Delta \, . \, c_n \, . \, n_4 \, . \, \varphi - \\ - \Delta \, . \, c_n \, . \, n_x \, . \, s + d_0 \, . \, c_n^2 \, . \, s + d_0 \, . \, c_n \, . \, n_4 \, . \, \varphi - d_0 \, . \, c_n \, . \, n_x \, . \, s - \Delta \, . \, c_n^2 \, . \, s - \\ - \Delta \, . \, c_n \, . \, n_4 \, . \, \varphi + \Delta \, . \, c_n \, . \, n_x \, . \, s,$$

dann können wir die Glieder weiter zusammenziehen:

$$d_0 \, . \, s \, . \, (c_0^2 - c_n^2) + d_0 \, . \, n_4 \, . \, \varphi \, . \, (c_0 - c_n) - d_0 \, . \, n_x \, . \, s \, . \, (c_0 - c_n) = \Delta \, . \, c_n \, . \, s \, . \, (c_0 - c_n),$$

und da $(c_0^2 - c_n^2) = (c_0 + c_n) \, . \, (c_0 - c_n)$, kann man auf beiden Seiten durch die Differenz kürzen und erhält schließlich:

$$d_0 \, . \, s \, . \, (c_0 + c_n) + d_0 \, . \, n_4 \, . \, \varphi - d_0 \, . \, n_x \, . \, s = \Delta \, . \, c_n \, . \, s, \text{ daraus}$$

$$\Delta = d_0 \cdot \frac{c_0 \, . \, s + c_n \, . \, s + n_4 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s}{c_n \, . \, s} = d_0 \cdot \left[1 + \frac{c_0 \, . \, s + n_4 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s}{c_n \, . \, s}\right].$$

Wir haben nun eine Formel, welche uns gestattet, bei gegebenen Werten von c_0 und c_n, also dem Nitranilingehalt des Entwicklungsbades bei Beginn und nach Passage von n Pfund den Dextringehalt zu berechnen, welchen wir der Nachbesserung geben müssen, damit das Produkt nach Entwicklung des n ten Kilo Garn noch den richtigen Wert hat und während des ganzen Intervalles nicht darunter sinkt.

Wie wir aus der erhaltenen Formel sehen, besteht Δ aus d_0 vermehrt um einen Zusatz, dessen Koeffizient ein Bruch ist. Da wir c_n im Nenner haben, ist es klar, daß der Wert des Bruches mit sinkendem c_n rasch wachsen und für $c_n = 0$ unendlich groß werden müßte. Jedenfalls darf man c_n nicht gar zu klein werden lassen, da sonst Δ über die Grenzen der Löslichkeit hinausgehen würde.

Negative Werte kann der Nenner niemals annehmen, da sowohl c_n wie auch s ihrem Wesen nach positive Größen sind. Was nun den Zähler betrifft, so ist derselbe nichts anderes als unsere einfache Nachbesserungsformel:

$$n_x = c_0 + \frac{n_4}{s} - \frac{n_4}{V_2} = c_0 + \frac{n_4}{s} \cdot \frac{V_2 - s}{V_2} = c_0 + n_4 \cdot \frac{\varphi}{s}$$

oder $n_x \, . \, s = c_0 \, . \, s + n_4 \, . \, \varphi$, daher $c_0 \, . \, s + n_4 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s = 0$ für konstante Stärke. Wenn n_x also jenen Wert hat, der dieser Gleichung entspricht, dann haben wir konstante Stärke des Bades, also $c_n = c_0$, und da der Zähler des Bruches jetzt Null ist, wird in der Tat $\Delta = d_0$ und $d_n = d_0$.

Wäre $n_x \, . \, s > c_0 \, . \, s + n_4 \, . \, \varphi$, d. h. die jeweilige Nachbesserung stärker als die zur Erhaltung einer konstanten Stärke notwendige Menge, so wird der Zähler negativ, Δ somit kleiner wie d_0, wodurch der Dextringehalt sinkt.

Ist jedoch die Nachbesserung schwächer als die für eine konstante Stärke berechnete, also $n_x \, . \, s < c_0 \, . \, s + n_4 \, . \, \varphi$, so wird der Zähler des Bruches positiv, und zwar um so größer, je kleiner das zu subtrahierende Glied $n_x \, . \, s$, d. h. je schwächer die Nachbesserung, um so größer wird Δ im Vergleich mit d_0 sein müssen.

Nehmen wir $n_x \, . \, s = n_4$, d. h. bessern wir jedesmal gerade so viel nach, als durch die chemische Bindung allein entzogen wird, so würde theoretisch

zwar eine vollständige Erschöpfung erst im Unendlichen stattfinden, während in der Praxis die Bäder natürlich längst nicht mehr brauchbar sind.

Wir haben dann, wenn wir $n_x \cdot s = n_1$ setzen, für den Wert:

$$\varDelta = d_0 \left[1 + \frac{c_0 \cdot s + n_1 \cdot \varphi - n_1}{c_n \cdot s}\right] = d_0 \left[1 + \frac{c_0 \cdot s - n_1 (1 - \varphi)}{c_n \cdot s}\right]$$

oder, weil $1 - \varphi = 1 - \frac{V_2 - s}{V_2} = \frac{s}{V_2}$ ist, so wird:

$$\varDelta = d_0 \left[1 + \frac{c_0}{c_n} - \frac{n_1 \cdot s}{c_n \cdot s \cdot V_2}\right] = d_0 \left[1 + \frac{c_0}{c_n} - \frac{n_1}{c_n \cdot V_2}\right].$$

Ein Fall, der auch öfter vorkommt, ist jener, wo $n_x = c_0$, d. h. Standflotte und Nachbesserung gleiche Stärke haben. Wir setzen daher in der Gleichung $n_x = c_0$ und erhalten:

$$\varDelta = d_0 \left[1 + \frac{c_0 \cdot s + n_1 \cdot \varphi - c_0 \cdot s}{c_n \cdot s}\right] = d_0 \left[1 + \frac{n_1 \cdot \varphi}{c_n \cdot s}\right].$$

Damit wir nun nicht an einen bestimmten Maximalwert für n gebunden sind, sondern unser Produkt für beliebig große Quantitäten nicht unter die bestimmte Größe $c_0 \cdot d_0$ sinkt, müssen wir in den Gleichungen für c_n den Grenzwert einsetzen, welchen dieses für $n =$ unendlich erreicht, natürlich mit der Voraussetzung, daß nicht schon früher eine totale Erschöpfung eintritt. Diesen Grenzwert finden wir aus der allgemeinen Nachbesserungsformel, wenn wir die Glieder, welche φ^n als Faktor enthalten, streichen, da $\lim \varphi^n = 0$ ist. Wir erhalten $c_n \cdot s = n_x \cdot s - n_1 \cdot \varphi$, und wenn wir dies einsetzen, wird:

$$\varDelta = d_0 \left[1 + \frac{c_0 \cdot s + n_1 \cdot \varphi - n_x \cdot s}{n_x \cdot s - n_1 \cdot \varphi}\right] = d_0 \frac{n_x \cdot s - n_1 \cdot \varphi + c_0 \cdot s + n_1 \cdot \varphi - n_x \cdot s}{n_x \cdot s - n_1 \cdot \varphi} =$$

$$= d_0 \frac{c_0 \cdot s}{n_x \cdot s - n_1 \cdot \varphi}.$$

Nachdem $\varphi = \frac{V_2 - s}{V_2}$ naturgemäß kleiner ist wie 1, wird auch $n_1 \cdot \varphi < n_1$ sein, und erst wenn $n_x \cdot s = n_1 \cdot \varphi$ oder $n_x = n_1 \cdot \frac{\varphi}{s}$, wird der Nenner Null und der Bruch unendlich.

Für $n_x \cdot s = n_1$ ist der Nenner immer noch positiv, somit $\varDelta$ noch eine endliche Größe:

$$\varDelta = \frac{c_0 \cdot d_0}{n_1 - n_1 \cdot \varphi} = \frac{c_0 \cdot d_0}{n_1 (1 - \varphi)} = \frac{c_0 \cdot d_0}{n_1} \cdot \frac{V_2}{s}.$$

Da bei Werten von n_x, die kleiner sind wie $n_1 \cdot \frac{\varphi}{s}$, bereits für endliche Werte von n totale Erschöpfung eintritt, dürfen wir hier, wo wir diesen Fall ausgeschlossen haben, n_x nicht unter die Grenze $n_1 \cdot \frac{\varphi}{s}$ sinken lassen.

Wächst n_x so lange, bis $n_x \cdot s = c_0 \cdot s + n_1 \cdot \varphi$, so ist $n_x \cdot s - n_1 \cdot \varphi = c_0 \cdot s$; dann wird $\varDelta = d_0 \cdot \frac{c_0 \cdot s}{c_0 \cdot s} = d_0$ konstant.

Betrachten wir endlich noch den Fall, wo $n_x = c_0$, so wird es davon abhängen, ob $c_0 \cdot s$ größer, gleich oder kleiner ist wie $n_1 \cdot \varphi$. Unter der letzteren Annahme hätten wir schon Erschöpfung bei endlichem n, können daher unsere

Formel nur anwenden, wenn $c_0 . s \geqq n_1 . \varphi$ ist. Wir erhalten dann für $c_0 . s = n_1$ folgenden Ausdruck:

$$\varDelta = \frac{d_0 . c_0 . s}{c_0 . s - n_1 . \varphi} = \frac{d_0 n_1}{(1-\varphi) n_1} = d_0 \cdot \frac{V_2}{s} .$$

Nachdem wir nun schon so weit gegangen sind, können wir auch nochmals das Problem der

l) Aufarbeitung einer Entwicklungsbrühe

einer Betrachtung unterziehen, indem wir annehmen, daß wir das zum Manipulieren notwendige Volumen V_2 durch Ergänzung mit Wasser bezw. Dextrinlösung konstant halten.

So finden wir die sinkende Konzentration c_n, wenn wir $n_x = 0$ setzen:

$$c_n = c_0 . \varphi^n - n_1 \cdot \frac{\varphi}{s}(1-\varphi^n) = \left(c_0 + n_1 \cdot \frac{\varphi}{s}\right) \varphi^n - n_1 \cdot \frac{\varphi}{s} .$$

Um nun noch in dieser Brühe, welche bei Beginn des Aufarbeitens ohne weitere Nitranilinergänzung c_0 g Nitranilin und d_0 g Dextrin pro Liter enthalte, wobei $c_0 . d_0 = P$ ist, ein weiteres Garnquantum entwickeln zu können, müssen wir durch Nachbesserung mit einer entsprechend starken Dextrinlösung den Dextringehalt so weit erhöhen, daß für den Minimalwert, welchen c_n erreicht, das Produkt $c_n . d_n = P$ ist.

Da die Nitranilinkurve sehr rasch fällt, wird die ideale Dextrinkurve rapid ansteigen und werden die Unterschiede in den Werten für $\varDelta$ bei wachsendem n sehr große sein:

$$\varDelta = d_0 \left[1 + \frac{c_0 . s + n_1 . \varphi}{c_n . s}\right] = d_0 \left[1 + \frac{c_0}{c_n} + \frac{n_1 . \varphi}{c_n . s}\right] .$$

In der Praxis würde man sich nun den erfahrungsgemäß bei der gegebenen Stärke der Grundierung zulässigen Minimalwert für c_n wählen, ca. 4—7 g Nitranilin pro Liter, diesen Wert in die Gleichung für φ^n einsetzen und daraus φ^n resp. n berechnen:

$$\varphi^n = \frac{c_n + n_1 \cdot \frac{\varphi}{s}}{c_0 + n_1 \cdot \frac{\varphi}{s}} = \frac{c_n . s + n_1 . \varphi}{c_0 . s + n_1 . \varphi} .$$

Dadurch erfährt man die Garnmenge, die man noch passieren kann. Andererseits ist $d_n = \frac{P}{c_n}$ damit auch bestimmt, und wir können für die entsprechende effektive Dextrinkurve das $\varDelta$, d. h. die Konzentration des zum Nachbessern notwendigen Dextrinwassers rechnen.

Da wir $(n-1)$ mal je s l nachbessern, brauchen wir $(n-1)\, s$ l Lösung mit $(n-1)\, s . \varDelta$ g Dextrin.

Wenn ich das Problem hier einer Erörterung unterziehe, so geschieht dies nicht in der Absicht, eine solche Arbeitsweise zu empfehlen; denn man darf nie vergessen, daß wir es mit einer Brühe zu tun haben, in der sich diverse Zersetzungsprodukte angehäuft haben, die zwar im Vergleich mit dem Diazokörper weniger reaktionsfähig sind, aber endlich durch ihren Überschuß doch von Einfluß auf den Ausfall der Färbung sein können.

Man erzielt in solchen alten Standflotten ohne Nachbesserung meist merklich stumpfe und magere, gelbstichige Farben und hat dabei keine besondere Ersparnis, da der Wert des noch ausgenutzten Diazokörpers sehr bald von den Kosten des erforderlichen Dextrins aufgewogen wird. Eine Verwendung für die zuletzt übrig bleibende, stark verunreinigte Dextrinlösung dürfte kaum zu finden sein, und man müßte dieselbe schließlich doch wegschütten.

Wollten wir das Bad total erschöpfen, so müssen wir bedenken, daß wir zum Entwickeln des letzten Kilos Garn theoretisch noch n_1 g Nitranilin im Volumen V_2 haben müssen, also $c_n = \frac{n_1}{V_2}$ der Minimalwert hierfür ist. Setzen wir denselben in die Gleichung für φ^n ein, so finden wir zunächst

$$\varphi^n = \frac{n_1 . s + n_1 . \varphi . V_2}{V_2 (c_0 . s + n_1 . \varphi)} = \frac{n_1 . s + n_1 . V_2 - n_1 . s}{V_2 . c_0 . s + n_1 (V_2 - s)} = \frac{n_1 . V_2}{c_0 . s . V_2 + n_1 (V_2 - s)},$$

woraus sich mittelst Logarithmen n ergibt. Wir können dann noch $n + 1$ kg Garn entwickeln.

Daraus ergibt sich ferner das dem letzten c_n entsprechende $d_n = \frac{P}{c_n} = \frac{P}{n_1} . V_2$. und nun können wir jene effektive Dextrinkurve bestimmen, welche in diesem Punkte die ideale Dextrinkurve schneidet, indem wir Δ berechnen:

$$\Delta = d_0 \left[1 + \frac{c_0}{n_1} . V_2 + \frac{n_1 . \varphi . V_2}{n_1 . s}\right] = d_0 \left[1 + \frac{c_0 . V_2}{n_1} + \frac{(V_2 - s)}{V_2} . \frac{V_2}{s}\right]$$

$$\Delta = d_0 \left[1 + \frac{c_0 . V_2}{n_1} + \frac{V_2}{s} - 1\right] = d_0 \left[\frac{c_0}{n_1} . V_2 + \frac{V_2}{s}\right] = d_0 . V_2 \left[\frac{c_0}{n_1} + \frac{1}{s}\right].$$

Der Wert für Δ ist also hier noch größer als in dem bereits besprochenen Falle, wo $n_x . s = n_1$ war.

Zur Illustration wollen wir die Aufarbeitung der Standflotte einer Prima-Farbe von normaler Stärke berechnen: $V_2 = 25$ l, $c_0 = 14$ g, $d_0 = 20$ g, so daß $P = 280$ ist. Zur Vereinfachung der Formeln sei ferner $n_1 = 10$ und $s = 1$. Dann ist für totale Erschöpfung des Bades: $c_n = \frac{10}{25} = \frac{2}{5} = 0{,}4$ g. $d_n = \frac{280}{0{,}4} = 700$ g.

$$\varphi = \frac{25 - 1}{25} = \frac{24}{25} = 0{,}96; \quad \log \varphi = 0{,}982271 - 1 = -0{,}017729;$$

$$\varphi^n = \frac{10 . 25}{14 . 1 . 25 + 10 . 24} = \frac{250}{590}; \qquad \begin{aligned} \log 25 &= 1{,}397940 \\ \text{„} \ 59 &= 1{,}770852 \\ \hline \log \varphi^n &= -0{,}372912. \end{aligned}$$

$n = \log \varphi^n : \log \varphi = 0{,}372912 : 0{,}017729 = 21$, somit wäre bei 22 kg das gesamte Nitranilin verbraucht.

$\Delta = 20 . 25 . \left[\frac{14}{10} + \frac{1}{1}\right] = 500 . 2{,}4 = 1200$ g pro Liter (!) und der Bedarf 21 l mit 25,2 kg Dextrin. Bei einem Preise des Dextrins von 25 M. pro 100 kg würde diese Menge somit 6,30 M. kosten, wogegen man die Diazolösung von 350 g Nitranilin im Werte von höchstens 2—2,50 M. erspart.

Begnügen wir uns jedoch mit einer Erschöpfung bis zur Hälfte, so haben wir in unseren Formeln $c_n = \frac{c_0}{2}$ zu setzen und erhalten allgemein:

$$\varphi^n = \frac{\frac{c_0 \,.\, s}{2} + n_1 \,.\, \varphi}{c_0 \,.\, s + n_1 \,.\, \varphi} = \frac{c_0 \,.\, s + n_1 \,.\, \varphi + n_1 \,.\, \varphi}{2\,[c_0 \,.\, s + n_1 \,.\, \varphi]} = \frac{1}{2} + \frac{n_1 \,.\, \varphi}{2\,(c_0 \,.\, s + n_1 \,.\, \varphi)},$$

$$\varDelta = d_0 \,.\, \left[1 + 2 \cdot \frac{c_0}{c_0} + 2 \cdot \frac{n_1 \,.\, \varphi}{c_0 \,.\, s}\right] = d_0 \,.\, \left[3 + 2 \,.\, \frac{n_1 \,.\, \varphi}{c_0 \,.\, s}\right].$$

Für unser spezielles Beispiel ist dann $c_n = 7$, $d_0 = 20$, $d_n = 40$ und wir finden:

$$\varphi^n = \frac{14 \,.\, 1 + 2 \,.\, 10 \,.\, 0.96}{2\,(14 \,.\, 1 + 10 \,.\, 0{,}96)} = \frac{33{,}2}{47{,}2} = \frac{8{,}3}{11{,}8};$$

$\log\ 8{,}3 = 0{,}919078$
$\text{"}\ \ 11{,}8 = 1{,}071882$
$\log\ \varphi^n = -\,0{,}152804.$

$n = 0{,}152804 : 0{,}0177 = \mathbf{8{,}6}$; man kann 9 bis $9^1/_2$ kg Garn passieren:

$$\varDelta = 20 \,.\, \left[3 + 2 \cdot \frac{9{,}6}{14}\right] = 20 \,.\, 4{,}37 = 87{,}5 \text{ g}.$$

Wir brauchen jetzt an Dextrin 8 l Lösung mit einem Gehalte von 700 g, so daß man vom ökonomischen Standpunkte einen Vorteil hätte.

Ich möchte zwar, wie oben bemerkt, ein solches Aufarbeiten als normale Arbeitsweise nicht empfehlen, dagegen kann es ja in der Praxis vorkommen, daß man infolge ungenauen Messens oder Verspritzens beim Arbeiten, durch größeren Verbrauch, z. B. bei sehr weichen, offenen Garnen, die man nicht so scharf winden kann, oder sonstige Verluste zum Schlusse der Partie keine Nachbesserung mehr hat.

In diesem Falle wird man nun noch einige Kilo ohne Nitranilin-Nachbesserung durch die Standflotte passieren können, wenn man das Volumen mit entsprechend starker Dextrinlösung ergänzt.

Immerhin haben wir durch die besprochenen Beispiele einen Einblick in die Gesetze gewonnen, nach welchen sich die Konzentrationen ändern und ändern lassen, und gesehen, daß nicht alle Gleichungen und Formeln auch durch praktisch brauchbare Arbeitsmethoden realisierbar sind.

m) Erschöpfungsgrad und Grenzwerte der Konzentrationen und Dextrinmengen.

Wir wollen uns nun die Aufgabe stellen, die Standflotte für die Entwicklung zu bereiten aus v_1 Liter Diazolösung mit einem Nitranilingehalt n_x und einem Dextringehalt $\varDelta$ pro Liter und v_2 Liter verdicktem Wasser mit einem Dextringehalt δ g pro Liter. Es müssen somit folgende Gleichungen gelten:

$v_1 + v_2 = V_2$ für das Volumen,
$v_1 \varDelta + v_2 \delta = V_2 d_0$ für die Dextrinmengen,
$v_1 n_x + v_2 0 = V_2 c_0$ für das Nitranilln.

Da wir auf Grund der gegebenen Größen c_0, n_x, V_2 und s mit Hilfe der allgemeinen Nachbesserungsformel für eine bestimmte Garnmenge von n Kilo auch c_n und d_n berechnen können, ist auch $\varDelta$ als eine bekannte Größe, wie wir gesehen haben, zu ermitteln und wir können nun den Dextringehalt des zum Verdünnen gebrauchten Wassers berechnen:

$$\delta = \frac{V_2 \,.\, d_0 - v_1 \,.\, \varDelta}{v_2}.$$

Da der Zähler dieses Bruches eine Differenz darstellt, kann er vom mathematischen Standpunkte positiv, Null oder negativ sein. Nachdem aber δ als Gewichtsmenge Dextrin pro Liter Wasser keinen negativen Wert haben kann, ist der kleinste Wert, welchen der Bruch bezw. dessen Zähler haben kann, Null, d. h. die Verdünnung erfolgt dann mit reinem Wasser:

$$V_2 . d_0 = v_1 . \Delta \text{ oder } \Delta = d_0 . \frac{V_2}{v_1} .$$

Dadurch ist aber auch gleichzeitig der Maximalwert für Δ bestimmt, wenn wir nicht schon im Anfang einen Dextrinüberschuß in der Flotte haben wollen.

Letzteres würde geometrisch die Bedeutung haben, daß der erste Schnittpunkt der idealen mit der effektiven Dextrinkurve nicht mehr in der Ordinatenachse, sondern links von dieser, also einem negativen n entsprechend liegt. Sehen wir von dieser Möglichkeit ab und halten wir an dem Grenzwert Null fest, so wird, da $V_2 . c_0 = v_1 . n_x$ oder $\frac{V_2}{v_1} = \frac{n_x}{c_0}$ ist, nun $\Delta = d_0 . \frac{V_2}{v_1} = d_0 . \frac{n_x}{c_0}$ sein.

Setzen wir nun diesen Wert für Δ in die früher abgeleitete Gleichung für dieses ein, so finden wir jenen kleinsten Wert des c_n, bis zu welchem wir der sinkenden Konzentration durch Nachbessern mit einer dextrinreicheren Flotte das Gleichgewicht halten können:

$$d_0 \frac{n_x}{c_0} = d_0 \left[1 + \frac{c_0 . s + n_4 . \varphi - n_x . s}{c_n . s}\right]; \quad \frac{n_x - c_0}{c_0} = \frac{c_0 . s + n_4 . \varphi - n_x . s}{c_n . s};$$

$$\frac{c_n}{c_0} = \frac{c_0 . s + n_4 . \varphi - n_x . s}{s\,(n_x - c_0)} = \frac{s\,(c_0 - n_x) + n_4 . \varphi}{s\,(n_x - c_0)} = \frac{n_4 . \varphi - s\,(n_x - c_0)}{s\,(n_x - c_0)} .$$

Das Verhältnis $\frac{c_n}{c_0}$ können wir als den zulässigen Erschöpfungsgrad (vom theoretischen Standpunkte) bezeichnen. Es läßt sich auch ausdrücken als: $\frac{c_n}{c_0} = \frac{n_4 . \varphi}{s\,(n_x - c_0)} - 1$. Bei der Diskussion dieser Formel haben wir uns nun zu vergegenwärtigen, daß wir dieselbe unter der Voraussetzung einer sinkenden Konzentration, also zu kleinen Nachbesserung abgeleitet haben, wobei außerdem das Verdünnen der Nachbesserungsbrühe zur Standflotte mit unverdicktem Wasser erfolgte.

Es handelt sich nun darum, festzustellen, welche Werte c_0, n_x und n_4 haben, bezw. in welchem gegenseitigen Verhältnisse diese Größen stehen müssen, damit diese Gleichung bestehen kann.

Da wir von steigenden Konzentrationen absehen müssen, kann c_n niemals größer wie c_0 werden; andererseits darf es aber auch nicht bis auf Null sinken, da sonst d_n unendlich groß werden müßte.

Der Wert des Bruches liegt also zwischen den Grenzen 1 und 0, so daß also auch der Ausdruck $\frac{c_0 . s + n_4 . \varphi - n_x . s}{n_x . s - c_0 . s}$ kleiner wie 1 sein muß.

Wenn n_x den Wert hat, welcher zur Erhaltung konstanter Stärke nötig ist, wird der Zähler Null, und da der Erschöpfungsgrad in diesem Falle $^1/_1$ ist, müßte der Nenner auch Null sein, also auch $n_x . s = c_0 . s$, was nur dann gleichzeitig mit $n_x . s = c_0 . s + n_4 . \varphi$ zutrifft, wenn $n_4 = 0$, d. h. überhaupt keine Erschöpfung eintritt, wobei dann $V_2 = v_1$, $v_2 = 0$, $d_0 = d_n = \Delta$.

Nehmen wir für n_x den Minimalwert Null, so wird der Bruch $\frac{c_0 . s + n_1 . \varphi}{- c_0 . s}$ also bereits negativ, woraus wir sehen, daß n_x nicht bis Null sinken darf. Der Minimalwert, bei dem der Bruch nicht negativ ist, wäre $n_x = c_0$, dann würde er jedoch unendlich, wenn nicht wieder $n_1 = 0$, wie oben.

Wir sehen daraus schon, daß wir für den Bruch positive Werte, die kleiner wie 1 sind, nur dann bekommen können, wenn n_x größer ist wie c_0.

Um nun auch den Zusammenhang zwischen n_x und n_1 kennen zu lernen, setzen wir zunächst $n_x . s = n_1$, wobei, wie wir wissen, totale Erschöpfung theoretisch erst im Unendlichen eintritt. Dann erhalten wir:

$$\frac{c_n}{c_0} = \frac{c_0 . s + n_1 . \varphi - n_1}{n_1 - c_0 . s} = \frac{c_0 . s - n_1 . (1 - \varphi)}{n_1 - c_0 . s} = \frac{c_0 . s - n_1 \cdot \frac{s}{V_2}}{n_1 - c_0 . s} =$$

$$\frac{c_n}{c_0} = \frac{s . \left(c_0 - \frac{n_1}{V_2}\right)}{n_1 - c_0 . s} = \frac{s}{V_2} \cdot \frac{c_0 . V_2 - n_1}{n_1 - c_0 . s}.$$

Was den Zähler betrifft, so wird er stets größer wie Null sein, wenn man nicht mit einem erschöpften Bade, das gerade noch das zur Bindung nötige Quantum enthält, beginnen will. Damit der Bruch kleiner als 1 wird, muß der Nenner größer sein wie der Zähler, also $n_1 - c_0 . s > c_0 . s - n_1 \cdot \frac{s}{V_2}$ oder $n_1 > 2\, c_0 . s - n_1 \cdot \frac{s}{V_2}$.

Damit der Bruch positiv ist, muß ferner einerseits $c_0 . s > n_1 \cdot \frac{s}{V_2}$, andererseits $c_0 . s < n_1$ sein, woraus sich ergibt, daß $n_1 > c_0 . s > n_1 \cdot \frac{s}{V_2}$, c_0 also innerhalb dieser Grenzwerte liegen muß: $\frac{n_1}{s} > c_0 > \frac{n_1}{V_2}$.

Setzen wir endlich $n_x . s = n_1 . \varphi$, wobei dann die Erschöpfung schon für endliche Werte des n eintritt, so wird der zulässige Erschöpfungsgrad:

$$\frac{c_n}{c_0} = \frac{c_0 . s + n_1 . \varphi - n_1 . \varphi}{n_1 . \varphi - c_0 . s} = \frac{c_0 . s}{n_1 . \varphi - c_0 . s}.$$

was nur dann kleiner wie 1 wird, wenn wieder der Nenner größer ist als der Zähler, also $n_1 . \varphi - c_0 . s > c_0 . s$ oder $n_1 . \varphi > 2\, c_0 . s$; $\frac{n_1 . \varphi}{2} > c_0 . s$. Damit endlich der Bruch positiv bleibt, muß auch noch $n_1 . \varphi > c_0 . s$ sein, was selbstverständlich dann stets der Fall sein wird, wenn schon $\frac{n_1 . \varphi}{2} > c_0 . s$ war.

Wir sehen also, daß die besprochene Arbeitsweise anwendbar sein wird, wenn die Stärke der Nachbesserung zwar zur Konstanz des Entwicklungsbades nicht ausreichend, aber doch größer wie die Anfangsstärke des letzteren ist.

Um nun das unter diesen Voraussetzungen erreichbare maximale n zu finden, berechnen wir zunächst φ^n, indem wir in die Gleichung

$$\varphi^n = \frac{c_n . s + n_1 . \varphi - n_x . s}{c_0 . s + n_1 . \varphi - n_x . s}$$

für c_n den Wert, der sich aus dem Erschöpfungsgrade ergibt, einführen und haben:

$$\varphi^n = \frac{c_n \, . \, s}{c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s} + \frac{n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s}{c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s} = \frac{c_0 \, . \, s}{s \, . \, (n_x - c_0)} \cdot \frac{c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s}{c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s}$$

$$+ \frac{n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s}{c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s} = \frac{c_0}{n_x - c_0} + \frac{n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s}{c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s},$$

oder auf gleichen Nenner gebracht:

$$\varphi^n = \frac{c_0^2 \, . \, s + n_1 \, . \, c_0 \, . \, \varphi - c_0 \, . \, n_x \, . \, s + n_1 \, . \, n_x \, . \, \varphi - n_x^2 \, . \, s - c_0 \, . \, n_1 \, . \, \varphi + c_0 \, . \, n_x \, . \, s}{(n_x - c_0)(c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s)} =$$

$$= \frac{s\,(c_0^2 - n_x^2) + n_1 \, . \, n_x \, . \, \varphi}{(n_x - c_0)(c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s)} = \frac{n_1 \, . \, n_x \, . \, \varphi - s\,(n_x^2 - c_0^2)}{(n_x - c_0)(c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s)} =$$

$$= \frac{n_1 \, . \, n_x \, . \, \varphi}{(n_x - c_0)(c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s)} - \frac{s\,(n_x + c_0)}{c_0 \, . \, s + n_1 \, . \, \varphi - n_x \, . \, s}.$$

Die erhaltene Gleichung läßt sich allgemein nicht weiter vereinfachen.

Um nun aber mit einer solchen Brühe sicher arbeiten zu können, ohne erst für jeden anderen Wert von n eine Berechnung ausführen zu müssen, setzen wir für n den Grenzwert unendlich, dann ist $\varphi^n = 0$, und da der Nenner des Bruches nicht unendlich werden kann, muß der Zähler Null werden, wodurch wir zu folgender Gleichung gelangen. Dieselbe ist, wie ersichtlich, vom 2. Grad:

$$n_1 \, . \, n_x \, . \, \varphi - s \, . \, n_x^2 + s \, . \, c_0^2 = 0; \quad n_x^2 - \frac{n_1 \, . \, \varphi}{s} \cdot n_x = c_0^2.$$

Es entsprechen ihr somit 2 Lösungen:

$$n_x = \frac{n_1 \, . \, \varphi}{2s} \pm \sqrt{\left(\frac{n_1 \, . \, \varphi}{2s}\right)^2 + c_0^2}.$$

Da die Wurzel größer ist wie $\frac{n_1 \, . \, \varphi}{2s}$, würde man mit dem unteren Vorzeichen einen negativen Wert für n_x erhalten, so daß nur das positive Vorzeichen effektiv in Betracht kommen kann. Hierbei erhält man für n_x einen Wert, der größer ist als $\frac{n_1 \, . \, \varphi}{2s} + \sqrt{\left(\frac{n_1 \, . \, \varphi}{2s}\right)^2}$ oder $n_x > \frac{n_1 \, . \, \varphi}{s}$, $n_x \, . \, s > n_1 \, . \, \varphi$, d. h. die Konzentration wird theoretisch noch nicht Null, selbst bei unendlich großem n. Setzen wir nun für n_x als Minimalwert $\frac{n_1}{s}$, $n_x \, . \, s = n_1$, so ist

$$\frac{n_1^2}{s^2} - \frac{n_1^2 \, . \, \varphi}{s^2} = c_0^2 = \frac{n_1^2}{s^2}(1 - \varphi) = \frac{n_1^2}{s^2} \cdot \frac{s}{V_2} = \frac{n_1^2}{s \, . \, V_2}$$

$$\text{und hieraus } c_0 = \frac{n_1}{\sqrt{V_2 \, . \, s}}.$$

Wir finden dann die zugehörige Anfangsstärke $c_0 = \frac{n_1}{\sqrt{V_2 \, . \, s}}$, wenn die Gleichung für beliebig große Werte von n gelten soll. Der Grenzwert der Konzentration c_n ist in diesem Falle $c_n = \frac{n_1}{V_2}$, so daß dieselbe also von $\frac{n_1}{\sqrt{V_2 \, . \, s}}$ bis $\frac{n_1}{V_2}$ sinkt. Nehmen wir, um ein Urteil über die praktische Bedeutung der Formeln zu gewinnen, ein Beispiel, indem wir $n_1 = 10$, $V_2 = 25$, $s = 1$ nehmen, so wäre $c_0 = 2$, also eine zum Arbeiten nicht ausreichende Menge.

Der Dextringehalt des Entwicklungsbades ergibt sich, wenn wir Δ berechnen:

$$J = d_0\left[1 + \frac{c_0 \cdot s + n_1 \cdot \varphi - n_1}{n_1 - n_1 \cdot \varphi}\right] = d_0\left[1 + \frac{c_0 \cdot s}{n_1 \cdot (1-\varphi)} - \frac{n_1 \cdot (1-\varphi)}{n_1 \cdot (1-\varphi)}\right] =$$

$$= d_0\left[1 + \frac{c_0 \cdot s \cdot V_2}{n_1 \cdot s} - 1\right] = d_0 \frac{n_1 \cdot V_2}{n_1 \cdot \sqrt{V_2 \cdot s}} = d_0\sqrt{\frac{V_2}{s}}.$$

Für $n = \infty$ ist $\lim d_n = J$.

Bei obigem Beispiel wäre $d_0\sqrt{\frac{V_2}{s}} = d_0\sqrt{\frac{25}{1}}$, $J = 5\,d_0$ und für I. Farbe $d_0 = \frac{280}{2} = 140$, somit $J = 700$ (!), $n_x = 10$.

Da man, wie bereits bemerkt, aus praktischen Gründen in der Konzentration des Entwicklungsbades niemals so weit herabgehen kann, so wird man wohl meist den Wert für J aus dem d_n berechnen, das dem Minimalwert von c_n entspricht. Dann ergibt sich der Wert von δ ohne Schwierigkeit.

Handelt es sich nur um kleinere Schwankungen im Verlaufe eines größeren Intervalles, z. B. für $n = 100$ bis 150 oder noch darüber, so kann man einfach als c_n den aus der einfachen Nachbesserungsformel berechneten Grenzwert für n_0 nehmen, das zugehörige d_n berechnen: $d_n = \frac{P}{c_n}$, und dann einfach $J = d_n$ machen. Nachdem nun alle anderen Größen fixiert sind, ergibt sich v_2 und δ aus den betreffenden Formeln von selbst. Ein Beispiel dürfte hier genügen.

Bei dem S. 138 bereits besprochenen Verfahren für Nitrosaminrot war $V_2 = 30$, $n_x = 15$, $c_0 = 7{,}5$, $v_1 = 15$ und somit auch $v_2 = V_2 - v_1 = 15$, $P = 280$, $d_0 = 37{,}3$. Wollen wir darin nur 25 kg entwickeln, so haben wir nach der Tabelle auf S. 139 $c_n = 5{,}2$, entsprechend $d_n = 53$ und $\Delta = 70{,}7$. Somit ist unser δ aus folgender Gleichung zu berechnen: $15 \cdot 70{,}7 + 15\,\delta = 30 \cdot 37{,}3$, $15\,\delta = 1119 - 1061 = 58$, $\delta = \frac{58}{15} = 4$ g Dextrin pro Liter.

Wollten wir bis $n = 50$ gehen, so hätten wir $\Delta = 82{,}6$ und wir würden für δ bereits einen negativen Wert erhalten, d. h. wir brauchten nur mit Wasser zu verdünnen und hätten dabei schon einen unnötigen Dextrinüberschuß im Bade: $15\,\delta = 30 \cdot 37{,}3 - 15 \cdot 82{,}6 = 1119 - 1239 = -120$ oder $\delta = -8$, d. h. 8 g Überschuß pro Liter.

Wir sehen aus der erwähnten Tabelle weiter noch, daß die Werte von d_n und J bei wachsendem n sich immer mehr nähern, so daß für $n = 100$ der Unterschied nur mehr 5 % beträgt, obwohl die Konzentration während dieses Intervalles schon unter die Hälfte der anfänglichen Stärke gesunken ist. Man kann daher bei geringeren Schwankungen, wie sie z. B. bei schwächerem Schleudern der Grundierung oder etwas reduzierter Nachbesserung vorkommen können und in der Übersichtstabelle auf S. 132 angeführt sind, die nirgends mehr wie $^1/_4$ der anfänglichen Menge ausmachen, ganz sicher arbeiten, wenn man als J die dort ebenfalls angeführten Grenzwerte für d_n benutzt.

Damit können wir diesen Gegenstand, dessen ausführliche Behandlung mit Rücksicht auf die verschiedenen Vorschriften und Rezepte, welche bei ihrer Anwendung zu sinkender Konzentration führen, notwendig war, als abgeschlossen betrachten, nachdem wir bei unseren Betrachtungen gesehen haben, unter welchen Beschränkungen man mit solchen Methoden arbeiten muß.

Da aber der rationelle Fabrikbetrieb in erster Linie Methoden erfordert, die einfach und sicher sind und nicht erst lange Berechnungen erfordern, wird der Praktiker stets am besten fahren, wenn er auf die meist imaginären Ersparnisse verzichtet und seine Entwicklungsbäder so nachbessert, daß dieselben ihre Stärke konstant behalten, wozu die Tabellen auf Seite 126 und 132 eine genügende Auswahl von erprobten Verhältnissen bieten, je nachdem die erforderliche Farbentiefe, der erzielbare Preis oder Farblohn und die Geschicklichkeit der Arbeiter es bedingen.

3. Über den Einfluſs verschiedener Verdickungsmittel auf die Haltbarkeit von Diazokörpern.

Da wir bei den Diazokörpern es mit Substanzen zu tun haben, die besonders gegen reduzierende Einflüsse empfindlich sind, die Verdickungsmittel aber mehr oder weniger reduzierend wirken, ist es wichtig, auch über die Unterschiede im Verhalten der einzelnen Stoffe gegen Diazokörper etwas zu wissen.

Zunächst ist zu bemerken, daß auch unter den Diazokörpern große Unterschiede in bezug auf die raschere oder langsamere Zersetzlichkeit auftreten, und selbst bei ein und derselben Diazoverbindung zeigen sich große Differenzen, die ihren Grund vielleicht darin haben, daß gewisse Nebenprodukte der Diazotierung (Diazoamidokörper?), wenn sie sich in größeren Mengen gebildet haben, wie Fermente zersetzend auf den Diazokörper einwirken, was nicht der Fall ist, wenn man dieselben entweder nicht gebildet oder durch eine folgende Operation rasch zerstört hat.

Speziell bei Azophorrot, welches aus Diazonitranilinsulfat und Aluminiumsulfat besteht, zeigt sich ein wesentlicher Unterschied in der Haltbarkeit von verdickten Druckfarben, wenn man dieselben einmal aus dem eingedampften und wieder gelösten Azophor, das andere Mal aus der nicht eingedampften Mischung hergestellt hat. Während die letztere Farbe nach 24 Std. schon in einen schaumigen Brei übergegangen ist, der beim Drucken ein mageres Orange liefert, gibt ersteres nach dieser Zeit unter einer schwachen schaumigen Haut eine noch glatte, gut druckbare Farbe, die ein im Vergleich mit frischer Farbe wohl etwas gelbstichigeres, aber immer noch annehmbares Rot liefert.[1])

Es war daher notwendig, das Verhalten der wichtigsten Verdickungsmittel gegen frisch bereitete Diazolösungen und auch gegen die im Handel befindlichen sogen. haltbaren Diazokörper experimentell zu vergleichen, was sich am besten und sichersten mit Druckfarben tun läßt,

[1]) Nach neueren Versuchen von D. C. Schwalbe (Buntrocks Zeitschrift für Textil- und Farben-Industrie 1905, Heft 17—18) ist die Ursache dieser Erscheinung im Gehalt an freier salpetriger Säure zu suchen, die beim Eindampfen entfernt wird.

weil hierbei nicht nur eine größere Menge des Verdickungsmittels einwirkt, sondern weil man beim Drucken auf eine starke Naphtholpräparation auch den Verlust an Diazokörper in den Farben sicherer ermitteln kann, wie dies beim Färben möglich wäre.

In allen Fällen muß natürlich darauf gesehen werden, daß die Verdickungen vollständig kalt sind, ehe man sie mit den Diazokörpern zusammenbringt, und daß auch später keine Erwärmung stattfindet.

Bei Paranitranilin, diazotiert mit Nitrit und Salzsäure und neutralisiert mit essigsaurem Natron, ergab Tragantverdickung das beste Resultat, dann folgten Stärke-Tragant- und Mehl-Tragant-Verdickungen, wobei zwischen letzteren wenig Unterschied ist, doch zeigt sich reine essigsaure Mehlverdickung etwas günstiger als reine essigsaure Weizenstärkeverdickung, aber beide sind viel schlechter wie Verdickungen mit Tragant. Von den zum Drucken brauchbaren Dextrinsorten wurden Leiogomme und British-Gum versucht, wovon ersteres etwas schlechter als Mehl ist und letzteres schon eine ganz blasse Farbe gibt. Arabisches Gummi steht etwa in der Mitte zwischen den beiden Dextrinsorten.

Diazolösungen, die aus Nitrosamin der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durch Zusatz von Salzsäure und essigsaurem Natron nach der von dieser Fabrik gegebenen Vorschrift bereitet sind, zeigen eine weit größere Zersetzlichkeit. Nur reiner Tragant gibt noch eine leidlich haltbare Farbe; Mehl-Tragant und Stärke-Tragant geben schon helles Orangerot, während Farben mit Dextrinen oder Gummi bereits vollständig zersetzt sind.

Über das erst später in den Handel gebrachte Nitrazol von Cassella liegen keine gleichzeitigen Versuchsresultate vor; dasselbe dürfte als ein bei höherer Temperatur eingetrocknetes saures Sulfat in seiner Haltbarkeit besser sein als Nitranilin mit Salzsäure diazotiert, und dem Azophorrot PN der Höchster Farbwerke nur wenig nachstehen.

Das bereits mehrmals genannte Höchster Azophorrot, durch Eindampfen von Diazonitranilinsulfat mit Aluminiumsulfat hergestellt, zeigt mit Tragant fast keine Veränderung bei 24 stündigem Stehen, während die Farben mit Stärke-Tragant und Mehl-Tragant nur wenig gelber, aber kaum lichter werden. Essigsaure Mehlverdickung ist ebenfalls fast ohne Einfluß, dagegen zeigt eine Weizenstärkeverdickung schon eine hellere, schaumige Farbe. Arabisches Gummi ist etwas heller und gelber wie Stärke-Tragant. British-Gum dagegen gibt nur ein Orange und Leiogomme ein blasses Lachsrosa.

Bezüglich der Art der Bereitung zeigen Farben, bei denen das Azophorrot mit Natronlauge neutralisiert ist, eine deutlich bessere Haltbarkeit wie solche, die mit essigsaurem Natron versetzt sind.

Noch besser zeigte sich ein von Blösch in Moskau vor ca. 10 Jahren in den Handel gebrachtes Diazorot, das aus einer Doppelverbindung

von Diazonitranilin mit Zinntetrachlorid besteht und auch mit Gummiverdickung standhält, während es durch British-Gum ein gelbstichiges Rot und durch Leiogomme ein Orange liefert. Einer größeren Verwendung stand jedoch der durch den hohen Zinngehalt bedingte Preis im Wege. Wir werden uns mit diesem Körper daher nicht weiter zu beschäftigen haben.

Für die Zwecke der Garnfärberei kommen Mehl- oder Stärkeverdickungen nicht in Betracht, da beide keine klaren Lösungen geben, wenn sie so weit verdünnt werden, und bei stärkerer Einstellung schon breiartige Teige bilden, während wir eine Substanz brauchen, die es gestattet, dickflüssige Lösungen herzustellen, die sich auch in der Kälte leicht und gleichmäßig verdünnen lassen.

Arabisches Gummi ist abgesehen von dem hohen Preise in bezug auf Haltbarkeit ungünstiger als Dextrin; Tragant muß erst einige Tage mit Wasser aufquellen und dann mindestens 1 Tag lang im doppelwandigen Kessel gekocht werden, wenn man ihn richtig aufschließen will, was beim Kochen mit direktem Dampf nicht zu erreichen ist. Da man solche Kessel, wie sie in den Farbküchen von Druckereien gebräuchlich sind, in Garnfärbereien meist nicht findet, muß man von der Verwendung von Tragant, der sich im Preise auch hoch stellt, ebenfalls absehen.

Verdickungsmittel animalischen Ursprungs, wie Albumin, Kasein, Glutin, Gelatine usw., können, sofern sie nicht durch die Zusätze von Säuren und Metallsalzen (Tonerdesulfat, Zinksulfat, Zinnchlorid) koaguliert oder ausgefällt werden, gleichfalls benutzt werden, stellen sich aber auch im Preise höher.

Ich habe daher, da meine ganzen Arbeiten auf der Verwendung von Dextrin basiert waren, auch in den Rezepten und Tabellen diesen Körper beibehalten, will aber nicht unterlassen zu bemerken, daß man in einigen Färbereien die als sogen. lösliche Stärke im Handel befindlichen Produkte, welche offenbar auch amyloid- bezw. dextrinartige Körper sind, mit Vorteil verwendet, weil die Waschechtheit der erzielten Färbungen hierbei eine merklich bessere sein soll.

Bei Alpha-Naphthylamin ist Dextrin schon sehr ungünstig, und man muß zum Tragant greifen, wenn man halbwegs brauchbare Flotten haben will. Die von Herrn M. von Gallois empfohlene Methode, bei der Herstellung von Diazodruckfarben das Eis dadurch zu ersparen, daß man Säure und das Salz der Base einerseits, das Nitrit andererseits in der Verdickung löst und die beiden Farben nachher durch Rühren mischt, wobei die Diazotierung langsam und ohne merkliche Erwärmung stattfindet, ist für die Herstellung von Garn-Färbebädern nicht geeignet, da dieselben nicht so viel Verdickungsmittel haben, um diesen Effekt erreichen zu lassen, andererseits aber genug, um beim Rühren einen starken, nicht verschwindenden Schaum zu geben und eine folgende Filtration zu verhindern oder doch sehr zu erschweren.

Da der Dextrinzusatz nicht nur das Herauslösen des Naphtholnatriums verhüten, sondern auch das Netzen verzögern und hierdurch der Brühe Zeit verschaffen soll, überall einzudringen, ehe das Netzen und Kuppeln beginnt, so ist es leicht begreiflich, daß man durch einen Zusatz größerer Salzmengen (Kochsalz oder Glaubersalz) zum Entwicklungsbade das Dextrin nicht ersetzen kann, weil ein solcher Zusatz zwar die Löslichkeit des Naphtholnatriums erschwert, jedoch die Viskosität der Brühe nur sehr wenig erhöhen und das Vorauskapillarisieren säurehaltigen Wassers, welches das Naphthol unlöslich ausscheidet, nicht hindern würde.

Vielleicht könnte man mit solchen Salzzusätzen, die den Vorteil hätten, die Haltbarkeit nicht zu beeinträchtigen, Kopse, Spulen oder loses Material, das in mechanischen Apparaten mit stark leimhaltigen Naphtholbrühen heiß imprägniert und nicht getrocknet, sondern nur abgekühlt oder aber mit Formaldehyd-Dampf behandelt ist, so daß die geronnene Gelatinemasse das Naphthol auf der Faser im nassen Zustande hält, entwickeln, weil in diesem Falle, wo die Faser naß und mit geronnener Brühe umgeben ist, ein Kapillarisieren ausgeschlossen wäre und die Diffusion nur sehr langsam erfolgen könnte, so daß eine größere Viskosität der Entwicklungsbrühe entbehrlich scheint. Doch hatte ich bisher keine Gelegenheit, diesbezügliche Versuche zu machen, und es dürfte sich auch sonst noch niemand mit der experimentellen Seite dieses Problems beschäftigt haben.

Schließlich möchte ich hier noch bemerken, daß in allen Fällen eine Zunahme der Dichten bei den Entwicklungsbädern stattfindet, da mit der Nachbesserung stets eine dem zugesetzten Nitranilin proportionale Menge von Salzen, die von der Diazotierung und Neutralisation der Brühe stammen, ins Bad gelangen und sich außerdem bei der Kupplung auch noch das in der Grundierung enthaltene Alkali mit den im Entwicklungsbad enthaltenen Säuren sättigt und als Salze in Lösung geht (Natriumchlorid, Sulfat, Acetat, bei Azophor auch schwefelsaure Tonerde). Die Konzentrationszunahme derselben läßt sich ebenfalls nach der allgemeinen Formel berechnen und es kann darin der Grund liegen, daß bisweilen die letzten Pfunde einer Partie schöner werden als die ersten.

VI. Herstellung und Anwendung der Diazobäder aus Paranitranilin.

I. Bezugsquellen und Handelsformen.

Wenn man genügend Eis zur Verfügung hat und das Diazotieren mit der nötigen Aufmerksamkeit ausgeführt wird, wie dies bei Versuchen im kleinen im Laboratorium leicht, beim Arbeiten im großen aber nicht immer so sicher ist, so erhält man mit reinem Nitranilin nicht nur das schönste und blaustichigste, sondern auch in bezug auf Materialkosten billigste Rot.

Paranitranilin wird von folgenden Firmen in den Handel gebracht:

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main.
Leop. Cassella & Comp. in Frankfurt a. Main.
K. Oehler in Offenbach.
Weiler-ter-Mer in Ürdingen a. Rhein.
Walter Wolf in Elberfeld-Barmen.
Clayton Comp. in Clayton bei Manchester.

Außer diesen 6 Firmen, die zeitweilig eine Nitranilin-Konvention geschlossen hatten, erzeugen noch Nitranilin:

Kalle & Co. in Biebrich a. Rhein und Miller, Kalle & Co. in Hruschau.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.
A. Poirrier in St. Denis bei Paris.
Read Holliday in Huddersfield.
Chemische Fabrik Silesia in Saarau (Schlesien).

Das Produkt gelangt sowohl als reine Base in Form eines feinen, amorphen oder mikrokristallinischen Pulvers, wie auch als Paste durch Anteigen desselben mit Nitritlösung allein (Nitranilin-N-Teig von den Farbwerken Höchst) oder mit einer verdickten Nitritlösung (Benzonitrol von Bayer) und endlich auch als saures Sulfat (Nitranilin S von Bayer) auf den Markt.

Die technischen Details der Erzeugung haben für den Färber weiter kein Interesse, und es genügt zu wissen, daß man den Körper meist durch Nitrierung von Acetanilid und nachherige Verseifung herstellt, wobei

als Nebenprodukt essigsaures Natron gewonnen und von einigen Farbenfabriken auch in den Handel gebracht wird.

Außer dem Paranitranilin existieren noch zwei Isomere desselben, das Metanitranilin und das Orthonitranilin, welche beide, mit Naphthol gekuppelt, orangefarbige Azokörper geben, weshalb es die Aufgabe der Fabrikation ist, die Bildung dieser Nebenprodukte einerseits möglichst zu unterdrücken, andererseits die davon entstandenen Mengen durch entsprechende Reinigungsoperationen zu entfernen. Unter sonst gleichen Umständen wird jenes Nitranilin, das am wenigsten von diesen Isomeren enthält, das reinste und blaustichigste Rot ergeben.

Da das Nitranilin somit zu den einfacheren Zwischenprodukten der Farbenindustrie gehört, ist es erklärlich, daß sein Marktpreis von den Schwankungen des Rohbenzolpreises beeinflußt wird, wenn auch nicht so stark, wie dies bei Anilinöl der Fall ist. Da die Carburierung von Leuchtgas mit Benzoldämpfen in England, dessen Teerproduktion für den Weltmarkt immer noch maßgebend ist, während des Winters ein größeres Quantum dieses Stoffes dem Markte vorenthält bezw. entzieht, ist es erklärlich, daß die Preise für Anilin und Nitranilin im Spätherbst anziehen, und man wird daher bei größerem Bedarf seine Abschlüsse besser im Sommer machen, wo viel Angebot ist.

Auch muß man darauf Rücksicht nehmen, daß wegen der gesundheitsschädlichen Wirkung des Nitranilinstaubes auf die menschliche Haut, besonders wenn sie von Schweiß feucht ist, in den meisten Farbenfabriken die Nitranilinfabrikation während der heißen Sommermonate eingestellt wird. Der Bedarf muß durch vorhandene Lagervorräte gedeckt werden, und es ist daher gut, wenn der Konsument seinen Bedarf für den Sommer rechtzeitig disponiert, damit er stets die gewohnte Qualität erhält und ihm nicht zur Aushilfe von einer anderen Fabrik bezogene Ware geliefert werden muß.

Ich möchte nicht unterlassen zu bemerken, daß besonders zur Zeit von Konventionen meist durch Zwischenhändler angeblich von außerhalb der Konvention stehenden Fabriken stammende Nitraniline zu etwas billigeren Preisen offeriert wurden, die bis zu 8 % Dextrin als Verdünnungsmittel enthielten. Es ist daher stets zu empfehlen, bei größeren Bezügen durch eine Vergleichsfärbung oder, wenn möglich, noch besser durch einen Vergleichsdruck die Reinheit und Ausgiebigkeit des Produktes zu kontrollieren. Zugleich sieht man dabei auch, ob es sich gut und rückstandslos diazotiert und löst.

Ich gebe daher im folgenden die Vorschrift zum Diazotieren von Proben, sowie eine Methode zum Titrieren von Diazo-Nitranilinlösungen, die nicht nur zur Analyse von Nitranilinproben, sondern auch zur Bestimmung des Nitranilingehaltes von haltbaren Diazokörpern und zur Bestimmung der Konzentration von Entwicklungsbädern anwendbar ist.

2. Diazotierung für Untersuchung von Nitranilinproben.

70 g Nitranilinpulver werden mit 600 ccm kochendem Kondenswasser gut angeteigt und durch Zusatz von 110 ccm Salzsäure von 22° Bé. heiß in Lösung gebracht, bis man keinen Rückstand mehr bemerkt, dann durch Einsetzen des Gefäßes in zerkleinertes Eis unter fleißigem Rühren, damit sich nur ganz fein verteilte Kriställchen abscheiden und keine Klumpen bilden können, bis auf 0° abgekühlt und hierauf unter Rühren durch raschen Zusatz ebenfalls gekühlter 260 ccm Nitritlösung (enthaltend 145 g Natriumnitrit von 95 % Gehalt im Liter, also doppelt normal) diazotiert, wobei sich alles klar lösen soll.

Man läßt den Becher dann noch unter öfterem Aufrühren $^1/_4$ Stunde stehen, fügt nun so viel kaltes destilliertes Wasser zu, bis das Volumen 1250 ccm beträgt, und filtriert, um zu sehen, ob hierbei kein Rückstand bleibt. Die Lösung ist stark genug, da sie 56 g Nitranilin im Liter enthält, um selbst Druckfarben damit bereiten oder sie mit Acetat und Dextrinwasser verdünnen und als Färbebad verwenden zu können.

Titrierung von Diazolösungen.

Um den Gehalt einer Lösung an Diazonitranilin rasch und sicher zu bestimmen, verfährt man in folgender Weise:

Man bereitet sich aus reinem, kristallisiertem (mit Alkohol gereinigtem) Beta-Naphthol eine $^1/_{10}$ normale Lösung, indem man 14,4 g Beta-Naphthol mit 150 ccm kochendem, destilliertem Wasser anrührt, 25 ccm Natronlauge von 22° Bé. zufügt und die erhaltene Lösung nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser auf 1 l einstellt. Diese Lösung muß spätestens jeden 2. Tag frisch bereitet werden, da sie nur so lange zu brauchen ist, als sie klar bleibt, bei längerem Stehen aber grün und trüb wird und dann schon ungenaue Resultate liefert.

Das Quantum der zu titrierenden Diazolösung wird so gewählt, daß man darin nicht über $^1/_{100}$ Molekül Nitranilin hat, also bei einem annähernden Gehalte von 14 g pro Liter nimmt man 100 ccm, bei einer doppelt so starken Lösung nur 50 ccm und bei einer solchen, die ca. 56 g pro Liter enthalten soll, wie wir sie bei der Proben-Untersuchung erhielten, nur 25 ccm zum Titrieren.

Dieses Quantum wird durch Zusatz von 30 ccm Natriumacetatlösung 1 : 10 neutralisiert und dann noch mit 15 ccm einer ebenfalls 100 g im Liter enthaltenden Lösung von schwefelsaurer Tonerde versetzt, worauf man zu dieser in einem Becher befindlichen Diazolösung unter beständigem Rühren so lange die Naphthollösung aus der Bürette zufließen läßt, bis man keine deutliche Zunahme des sich sofort bildenden roten Azofarbstoffes mehr bemerkt.

Nun muß man die Tüpfelprobe zu Hilfe nehmen, indem man einen Tropfen der gefällten Brühe auf trockenes Filtrierpapier bringt, wobei die wässerige Lösung ringsum ausfließt und um den roten Niederschlag einen Rand bildet, der ohne den Tonerdezusatz orangegelb, bei Gegenwart der schwefelsauren Tonerde aber farblos ist. Da das Azophorrot der Höchster Farbwerke bereits genügend Tonerde enthält, ist beim Titrieren dieses Körpers ein besonderes Zugeben der Tonerde nicht mehr nötig.

Hierauf bringt man mittelst Glasstab einen Tropfen Naphthollösung auf das Papier, so daß derselbe beim Ausbreiten den Rand des ersten Tropfens berührt. War in diesem noch ungefällter Diazokörper, so bildet sich an der Berührungsstelle eine rote Zone, welche sich von der farblosen Flüssigkeit scharf

abhebt, während ohne Tonerde bei der orangegelben Farbe des Randes die Endreaktion nicht so scharf und sicher ist.

Bei fortgesetztem Zusatz von Naphthollösung wird diese Zone beim Tüpfeln immer schwächer, und wenn endlich der Diazokörper vollständig gefällt ist, verschwindet sie ganz.

Hat man schon einen Naphtholüberschuß in der Lösung, so bleibt die Tüpfelprobe mit Naphthol farblos, dagegen zeigt ein Tropfen der Diazolösung nun eine rote Färbung.

Ist nun auf diese Weise durch die erste Titration den Gehalt annähernd ermittelt, so wiederholt man den Versuch, wobei man aber annähernd die ganze Naphtholmenge auf einmal zufließen läßt und dann unter Tüpfeln genau zu Ende titriert.

Hatte die Diazolösung einen Gehalt von 13,8 g Nitranilin pro Liter, so brauchte man für 100 ccm derselben auch genau 100 ccm von der $^1/_{10}$ Normal-Naphthollösung. Je nachdem man nun mehr oder weniger braucht, läßt sich der Nitranilingehalt bezw. der Prozentgehalt des letzteren berechnen.

Umgekehrt kann die Methode auch zum Titrieren von Naphthollösungen dienen, indem man dieselben mit der $^1/_{10}$ normalen Titerlösung vergleicht.

Die Methode gibt bei exakter Ausführung und einiger Übung die man sich bald aneignet, sehr genaue Resultate und gestattet auch eine Kontrolle von Färbebädern, um sich zu überzeugen, ob auch richtig nachgebessert wird.

3. Natriumnitrit, Säuren und essigsaures Natron.

Bezüglich des Natriumnitrites will ich hier nur erwähnen, daß im Handel außer dem hochprozentigen, ca. 95 % $NaNO_2$ enthaltenden Produkt, wie es die Farbenfabriken liefern, auch noch ein schwächeres Nitrit mit nur 60—66 % Reingehalt zu etwas billigeren Preisen angeboten wird, so daß man beim Einkauf nicht bloß nach dem Preis gehen darf.

Indem ich daran erinnere, daß das Nitrit einerseits als ein stark hygroskopischer Körper durch Wasseranziehung schwächer wird, andererseits aber auch eine langsame Oxydation zu unwirksamem Nitrat erleidet, weshalb man es in verschlossenen Gefäßen und an trockenen Orten aufbewahren soll, verweise ich bezüglich der Bestimmung des Gehaltes durch Titration mit Oxydationsmitteln auf die Handbücher über technische Analyse und bemerke hier nur, daß man zweckmäßig das Nitrit nach dem gleichen Rezept wie Nitranilinproben prüfen kann, indem man von einem gut diazotierbaren Nitranilin eine Probe mit dem alten Nitrit, welches gut war, die zweite mit dem zu untersuchenden neuen Nitrit diazotiert und die erhaltenen Lösungen auf Nitranilingehalt und Rückstand vergleicht.

Zeigt sich hierbei ein Unterschied zu ungunsten des neuen Musters, so ist dieses als minderwertig zu erklären.

Hat man ein altes oder merklich feucht gewordenes Produkt zu verwenden, so kann man durch eine entsprechende Versuchsreihe mit

steigenden Nitritmengen ermitteln, wieviel mehr man davon nehmen muß, um eine gute Diazotierung zu erzielen.

Bezüglich der Säuren ist zu bemerken, daß ein geringer Eisengehalt, wie ihn die käufliche Salzsäure hat, nichts schadet; dagegen soll sie nicht Kupfer in nachweisbaren Mengen enthalten, da dieses die Nuance schon deutlich trübt.

Das essigsaure Natron ist in Deutschland billig und in genügender Reinheit zu haben, dagegen stellt es sich in anderen Staaten, z. B. Österreich, viel teurer, weshalb einzelne Fabriken Vorschriften gegeben haben, es durch Mischen von Essigsäure mit Natronlauge oder Soda selbst zu bereiten. Hierbei ist aber zu bedenken, daß im ersten Falle eine starke Erhitzung, im letzteren leicht ein Überschäumen durch die stürmische Kohlensäure-Entwicklung vorkommt.

Für die Herstellung der Diazolösungen kann hartes Wasser verwendet werden; je kälter es ist, um so besser arbeitet man.

4. Diazotierung im grofsen.

Ich habe im großen nach folgendem Verfahren sehr gute Resultate erzielt:

Die abgewogene Menge Nitranilin in Pulverform wird in einem passenden Holz- oder Steingefäß mit kochendem Wasser gut angeteigt, so daß alles ordentlich genetzt ist und nichts mehr als trockene Klümpchen oder als Haut oben schwimmt; dann läßt man durch Einstellen in kaltes Wasser oder im Winter Herausstellen ins Freie, wenn tunlich über Nacht, vollständig erkalten, da man ein schlechteres Rot erhält, wenn man das noch warme Nitranilin mit dem Nitrit mischt.

Die erforderliche Nitritmenge wird kurz vor dem Gebrauch mit möglichst kaltem Wasser angerührt, wobei es sich rasch unter bedeutender Abkühlung löst, und wenn man die so erhaltene eiskalte Flüssigkeit mit der kalten Nitritpaste vermischt, ist das Gemisch kalt genug, um es ohne nochmalige Eiskühlung in die Säure eintragen zu können.

Andererseits mischt man unmittelbar vor dem Beginn der Diazotierung in einem Gefäß von Holz oder Steinzeug klein zerschlagenes Eis oder noch besser reinen trockenen Schnee, wie er im Winter leicht zu haben ist, mit der doppelten Mengen kalten Eiswassers, setzt die Salzsäure hinzu, wobei noch weitere Abkühlung eintritt, und trägt dann unter stetigem Rühren mit einer hölzernen Krücke die Nitranilin-Nitritmischung (welche man während dieser Zeit ebenfalls lebhaft durchmischen muß, damit sich nicht ein Teil des Nitranilins unten absetzen kann, wodurch man im Anfange einen unnötigen Nitritüberschuß und Entwicklung bezw. Verlust an salpetriger Säure hätte, während es dann gegen Ende, wenn das abgesetzte Nitranilin hineinkommt, an Nitrit fehlen würde), in die Säure-Eis-Mischung ein.

Sodann setzt man das Rühren noch ca. $^1/_4$ Stunde fort, wobei sich das Nitranilin vollständig gelöst haben muß. Zeigt sich ein ungelöster

Rückstand von Nitranilin, so war zu wenig Nitrit vorhanden, und man muß noch etwas davon zugeben, bis sich alles löst, doch erzielt man in diesem Falle kein so schönes Rot mehr, wie bei richtiger Nitritmenge vom Anfang an.

Die Eisstücke, wenn sie nicht zu grob waren, oder der Schnee, wenn man damit gearbeitet hat, sind in dieser Zeit fast ganz verschwunden, was für das genaue Einstellen des Volumens der Diazolösung notwendig ist.

Man setzt nun zu der sauren Diazolösung bepw. zu einem abgemessenen Teil derselben die Lösung von essigsaurem Natron und Dextrin und kann mit dem Färben beginnen.

Ein Beispiel dafür ist folgende

Vorschrift zur Bereitung von 200 l starker Diazolösung

zum Entwickeln von 500 Pfd. Primarot.

Lösung AI:	5600 g	Paranitranilin-Pulver à 2 M. . . .	11,20 M.,
	4 l	kochendes Wasser zum Anteigen,	
	3120 g	Natriumnitrit zum Preise à 0,60 M.	1,87 „
	20 l	kaltes Wasser zum Lösen,	
	40 kg	Eis (Schnee) zu 0,03 M.	1,20 „
	80 l	kaltes Wasser,	
	9,86 l	= 11,480 kg Salzsäure von 20° Bé. à 0,05 M.	0,58 „
gibt	160 l	Lösung AI im Materialwerte von .	14,85 M.
Lösung BI:	12 kg	essigsaures Natron, krist. à 0,40 M.	4,80 M.,
	4 „	weißes Dextrin à 0,25 M.	1,00 „
	29,7 l	heißes Wasser	
gibt	40 l	Lösung BI im Materialwerte von . .	5,80 M.

Somit kosten 200 l fertiger gemischter Brühe 20,65 M. oder 1 l davon 10,33 Pf.

Bezüglich der Einstellung des Volumens ist zu bemerken, daß 1000 g essigsaures Natron beim Lösen eine Volumenzunahme von 700 ccm ergeben, während diese für 1000 g Dextrin nur 500—520 ccm beträgt. Man kann nun entweder die ganze Portion mischen, wobei dann die genaue Einstellung des Gesamtvolumens auch noch nachher erfolgen kann, oder aber, besonders im Sommer mischt man nur so viel, als man für 1—2 Std. braucht, indem man auf je 4 l AI je 1 l BI gibt. Natürlich müssen in diesem Falle die Volumina von AI und BI jedes für sich genau eingestellt gewesen sein, da man sonst zuletzt von einem zu viel oder zu wenig haben würde.

Zum Verdünnen der Flotte für die Terrinen oder Tröge braucht man dann noch ein Dextrinwasser C mit 20 g pro Liter, das man durch Lösen von 2 kg weißem Dextrin in 10 l heißem Wasser und Zusatz von weiteren 89 l kaltem Wasser bereitet und für kurze Zeit, z. B. eine Woche, in Vorrat haben kann, nur darf es nicht sauer werden.

Die Füllung der Terrine oder eines Troges besteht dann einfach aus:
10 l Lös. AI + 2,5 l Lös. BI = 12,5 l starker Diazolösung und
12,5 l Dextrinwasser C (20 g Dext. p. L.)
25 l Standflotte.

Das Nachbessern geschieht mit je $^3/_4$ l starker Diazolösung pro 2 Pfd. Garn.

5. Molekulare Verhältnisse bei der Diazotierung von Nitranilin.

Auf 1 Molekül Nitranilin = 138 g wären theoretisch erforderlich:
1 Molek. Salzsäure zum Lösen des Nitranilins,
1 „ Natriumnitrit und zum Zerlegen desselben und Freimachen der salpetrigen Säure nochmals
1 „ Salzsäure,
also im ganzen 2 Molek. *HCl*-Gas = 73 g *HCl* und
1 „ Nitrit = 69 g 100%iges Produkt.

Zum Neutralisieren wäre dann nur erforderlich, um den Diazokörper in Acetat überzuführen (wobei sich gleichzeitg Chlornatrium bildet):
1 Molekül essigsaures Natron = 136 g kristallisiertes Produkt.

Die Gewichts- und Volumsmengen der im Handel befindlichen Stärken der Salzsäure, in denen gerade 1 Molek. *HCl*-Gas enthalten ist, sind folgende:

	Bei Säure von		
	20° Bé.	21° Bé.	22° Bé.
Gewichtsmenge für 1 Molek. . .	114 g	107,7 g	102,3 g
Volumsmenge für 1 Molek. . .	98 ccm	92 ccm	86,7 ccm.

Praktisch rechnet man auf ein Quantum von:
140 g Paranitranilin = 1 + 0,0145 Molek.,
78 g Nitrit (95%ig) = 74,1 g 100%iges = 1 + 0,074 Molek.,
220 ccm Salzsäure von 22° Bé. = 2 + 0,5375 Molek.

Nach Abzug der durch die Nitranilin- und Nitritüberschüsse verbrauchten Menge von 0,0885 Molek. bleibt also ein Überschuß an freier Salzsäure im Betrage von 0,449 = 0,45 Molek., und es sind somit im ganzen 1,45 Molek. Salzsäure durch Acetat zu sättigen. Wenn man nun für diesen Zweck 300 g essigsaures Natron = 2,2 Molek. zugibt, so bleibt schließlich noch ein Überschuß von 102,8 g = 0,75 Molek. Acetat im Bade. Es würden daher davon $^2/_3$ = 200 g Acetat auch noch genügen, wodurch sich die Materialkosten abermals verbilligen.

Allerdings hatte ich zu wenig Gelegenheit, zu erproben, ob die im Handel befindlichen Qualitäten von essigsaurem Natron nicht mitunter so unrein sind, daß eine solche Reduktion in allen Fällen noch zulässig wäre, doch geben zwei Versuchspartien, von denen man die eine mit der auf $^2/_3$ reduzierten Acetatmenge entwickelt, während man bei der zweiten die ganze Menge gibt, rasch hierüber Aufschluß, und ich habe daher den folgenden Tabellen die Bereitung der Lösung B mit reduziertem Acetat beigefügt.

Hierdurch reduzieren sich die Materialkosten für 200 l Flotte, wie wir dieselben berechnet haben, auf 19,05 M. oder auf 9,5 Pf. pro Liter, also um ca. 7 %.

Zur leichteren Übersicht folgen hier die Salzsäure- und Wassermengen für Diazotierung mit Salzsäure von 20, 21 und 22° Bé. pro 50 l Flotte.

6. Tabelle zur Herstellung von 50 l Diazolösungen mit Salzsäure von verschiedenen Stärken.

Stärke der Salzsäure		20° Bé.	21° Bé.	22° Bé.
Nitranilin	g	1400	1400	1400
Wasser	l	1	1	1
Nitrit	g	780	780	780
Wasser	l	5	5	5
Eis	kg	10	10	10
Wasser	l	19,745	19,886	20
Salzsäure	ccm	2465	2314	2200
	g	2870	2710	2596
Essigsaures Natron	kg	3		2
Dextrin	kg	1		1
Wasser	l	7,4		8,1
Portion	l	50	50	50

Rechnet man jedoch, wie es in der Praxis mit Rücksicht auf die auch in der Salzsäure enthaltenen Verunreinigungen meist zutrifft, die 21°ige Säure nur als 10fach normal, so würden 220 ccm Säure von 22° = 233,2 ccm von 21° sein und der Überschuß von 33,2 ccm in der gesamten Säuremenge wäre dann nur $^1/_3$ = 0,33 Molek., wovon nach Abzug von 0,0885 für Nitrit- und Nitranilin-Überschuß bloß 0,24 Molek. zur Abstumpfung durch das Acetat übrig blieben, so daß man sogar schon mit 1,25 Molek. = 170 g essigsaurem Natron auskommen müßte.

Da aber die Materialien niemals chemisch rein und 100 %ig sind, ist es für ein sicheres Arbeiten notwendig, einen gewissen Sicherheitskoeffizienten in Form eines kleinen Überschusses anzuwenden, weshalb wir 200 g als die Minimalmenge essigsaures Natron gelten lassen können.

Ich gebe nun zunächst eine Reihe von Tabellen, die auf Grund meiner praktisch bewährten Verhältnisse berechnet sind und sich alle auf Primafarben beziehen, da es bei der Zersetzlichkeit schwacher Diazolösungen nicht gut ist, in allzu dünnen Flotten zu arbeiten.

7. Tabelle der Entwicklungsansätze für Nitranilinrot in Partien von 250 Pfd. diverser Stärken von Hand.

Prima-Farbe:	normal	$-\frac{1}{11}$	$-\frac{2}{11}$	$-\frac{3}{11}$	$-\frac{4}{11}$
Nitranilin . . . . g	2940	2673	2406	2139	1872
Heißes Wasser . . . ccm	2100	1909	1718	1527	1336
Nitrit . . . . g	1584	1440	1296	1152	1008
Wasser l	10,500	9,545	8,590	7,635	6,680
Wasser l	42	38,2	34,4	30,5	26,7
Eis . . . . kg	21	19,1	17,2	15,3	13,4
Salzsäure 20° Bé. . ccm	5177	4706	4236	3765	3295
Salzsäure 20° Bé. . . g	6027	5479	4931	4383	3835
Wasser l	—	7,64	15,27	22,9	30,54
Portion A I l	84	84	84	84	84
Materialkosten . . . . . M.	7,80	7,09	6,38	5,67	4,96
Normale Acetatmenge. Essigs. Natron g	6300	5727	5154	4581	4008
Dextrin . . . . kg	2,100	2,291	2,482	2,673	2,864
Wasser l	15,54	15,85	16,15	16,46	16,76
Portion B I . . . l	21	21	21	21	21
Materialkosten . M.	3,05	2,86	2,68	2,50	2,32
Auf $^2/_3$ reduzierte Acetatmenge. Essigs. Natron g	4200	3818	3436	3054	2672
Dextrin . . . . kg	2,100	2,291	2,482	2,673	2,864
Wasser l	17	17,19	17,35	17,53	17,7
Portion B II . . l	21	21	21	21	21
Materialkosten . M.	2,20	2,10	2,00	1,90	1,80
Diazolösung A + B . . l	105	105	105	105	105
Kosten bei norm. Acetat M.	10,85	9,95	9,06	8,17	7,28
" " reduz. " M.	10,00	9,19	8,38	7,57	6,76
Terrinenansatz. Diazolösung . . . l	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
12,5 l Lösung C Wasser l	12,375	12,363	12,352	12,340	12,328
12,5 l Lösung C Dextrin g	250	·273	295	318	341
Standflottenvolum. l	25	25	25	25	25
Wert d. in Lösg. C enth. Dextrins M.	0,06	0,07	0,075	0,08	0,085
Bedarf für Nachbesserung	Für $s = 0{,}750$ l nötig $124 \times 0{,}750$ l $= 93$ l Diazolösung.				

	n. A.[1]	r. A.[1]	n. A.	r. A.	n. A.	r. A.	n. A.	r. A.	n. A.	r. A.
Gesamt-Materialkosten M.	10,91	10,06	10,02	9,26	9,14	8,46	8,25	7,65	7,37	6,85
Preis pro Pfund . . . . Pf.	4,4	4	4	3,7	3,7	3,4	3,3	3,1	3	2,7
Dextrin pro 100 l C. . kg	2		2,184		2,360		2,544		2,728	

[1]) n. A. = normale Acetatmenge; r. A. = reduzierte Acetatmenge.

8. Tabelle der Entwicklungsansätze für Nitranilinrot in Partien von 500 Pfd. diverser Stärken auf der Passiermaschine.

Prima-Farbe	normal	— 1/11	— 2/11	— 3/11	— 4/11
Nitranilin . . . . g	5600	5091	4582	4073	3564
Heißes Wasser l	4	3,64	3,27	2,91	2,55
Nitrit . . . . g	3120	2837	2554	2271	1988
Wasser l	20	18,18	16,36	14,54	12,72
Wasser l	80	72,7	65,5	58,2	50,9
Eis . . . . kg	40	36,4	32,7	29,1	25,5
Salzsäure 20° Bé. . . l	9,860	8,965	8,070	7,170	6,275
Salzsäure 20° Bé. . . kg	11,480	10,435	9,390	8,350	7,300
Wasser l	—	14,55	29,1	43.6	58,2
Portion AI l	160	160	160	160	160
Materialkosten . . . . . M.	14,86	13,51	12,16	10,81	9,46
Normale Acetatmenge.					
Essigs. Natron . kg	12,000	10,910	9,820	8,730	7,640
Dextrin . . . . . kg	4,000	4,360	4,730	5,090	5,460
Wasser l	29,7	30,25	30,8	31,4	31,9
Portion BI . . . l	40	40	40	40	40
Materialkosten . M.	5,80	5,46	5,11	4,77	4,42
Auf 2/3 reduzierte Acetatmenge.					
Essigs. Natron . kg	8,000	7,270	6,550	5,820	5,090
Dextrin . . . . . kg	4,000	4,360	4,730	5,090	5,460
Wasser l	32,5	32,8	33,1	33,44	33,7
Portion BII . . l	40	40	40	40	40
Materialkosten . M.	4,20	4	3,80	3,60	3,40
Diazolösung A + B . . l	200	200	200	200	200
Kosten bei norm. Acetat M.	20,66	18,97	17,27	15,58	13,88
„ „ reduz. „ M.	19,06	17,51	15,96	14,41	12,86
Füllung der beiden Tröge.					
Diazolösung . . l	25	25	25	25	25
25 l Lösung C: Wasser l	24,75	24,73	24,7	24,68	24,66
25 l Lösung C: Dextrin g	500	546	590	636	682
Standflottenvolum l	50	50	50	50	50
Wert d. Dextrins in 25 l Lös. C . M.	0,13	0,14	0,15	0,16	0,18
Bedarf für Nachbesserung	Für $s = 0,7$ l nötig $2 \times 124 \times 0,7 = 173,6$ l Diazolösung.				
	n. A.[1] / r. A.[1]	n. A. / r. A.	n. A. / r. A.	n. A. / r. A.	n. A. / r. A.
Gesamt-Materialkosten M.	20,79 / 19,19	19,11 / 17,65	17,42 / 16,11	15,74 / 14,57	14,06 / 13,04
Preis pro Pfund . . . . Pf.	4,2 / 3,8	3,8 / 3,5	3,5 / 3,2	3,1 / 2,9	2,8 / 2,6

Der Dextringehalt der Lösungen C ist derselbe wie für Handarbeit angegeben.

[1] n. A. = normale Acetatmenge; r. A. = reduzierte Acetatmenge.

Nachdem wir nun die Art und Weise kennen gelernt haben, wie man mit Nitranilin arbeiten muß, um gleichmäßig gute Resultate und egale Partien zu erhalten, dürfte es nicht ohne Interesse und Nutzen sein, wenn wir die im Laufe der Zeit von verschiedenen Farbenfabriken gebrachten Rezepte und Vorschriften, sowie auch sonstige in der Praxis versuchte und angewendete Methoden, die ich auf meinen vielen Reisen zu sehen Gelegenheit hatte, einer kurzen Besprechung unterziehen und hierbei besonders auf die Konzentrationsänderungen der Entwicklungsbäder Rücksicht nehmen.

9. Verfahren der Höchster Farbwerke (Zirkular 47, 47 a.)

Die bei dieser Vorschrift in Betracht kommenden Konzentrationsverhältnisse haben wir bereits im Vorwort besprochen, und ich will hier nur die beiden Methoden zum Diazotieren, welche auf Grund der im Laboratorium ausgemittelten Verhältnisse berechnet sind, anführen; dieselben unterscheiden sich von den dann im großen erprobten Mengen durch einen kleineren Nitritüberschuß, indem hier anstatt der theoretischen Menge von 69 g Nitrit 100 %ig = 72,6 g 95 %ig nur 75,4 g von letzterem verwendet werden, während ich später auf 78 g stieg. Der Überschuß auf 100 %iges Produkt gerechnet, ist also nach der ersten Höchster Vorschrift nur 2,63 g, während er bei mir fast doppelt so groß, nämlich 5,1 g beträgt.

Das Nitranilin kann auf 2 Arten diazotiert werden, entweder durch vorheriges Lösen in Salzsäure oder durch Herstellung einer Nitranilin-Nitritpâte. Die erstere Methode bietet in der Praxis, wenn es sich um größere Flüssigkeitsmengen handelt, insofern oft Schwierigkeiten, als man keine Gefäße aus einem Material hat, das genügend säurebeständig ist, um die Einwirkung kochender verdünnter Salzsäure zu ertragen, und gleichzeitig ein guter Wärmeleiter ist, damit man dasselbe durch Einsetzen in einen Bottich mit kaltem Wasser oder durch Hinausstellen ins Freie rasch abkühlen kann. Kupfergefäße sind ausgeschlossen, und man hat nur die Wahl zwischen emaillierten Kesseln, die zwar in chemischen Fabriken, nicht aber in Färbereien zu finden sind, oder großen Töpfen aus Steinzeug, die schwer, unhandlich und zerbrechlich sind.

Außerdem muß beim Abkühlen der heißen salzsauren Lösung des Nitranilins besonders im Anfang fleißig gerührt werden, sonst bilden sich ganze Kristallkrusten und Klumpen, die beim Diazotieren leicht ungelöst zurückbleiben.

Auch das Einrühren der Nitritlösung in die gekühlte Brühe ist eine heikle Manipulation. Erfolgt der Zusatz sehr rasch, so tritt durch die momentane Reaktion eine Erwärmung ein, selbst wenn Eis zugegen ist, da die Eisstücke nicht so rasch die produzierte Wärme aufnehmen können; haben sich aber einmal Nebenprodukte gebildet, so nützt es nichts mehr, wenn die Temperatur durch das Schmelzen des vorhandenen Eises nach einigen Minuten wieder auf Null zurückgeht.

Setzt man das Nitrit andererseits zu langsam zu, so bietet sich wieder Gelegenheit zur Bildung von Diazo-Amidokörpern und anderen noch weniger studierten Nebenprodukten. Ich habe daher diese Methode der Diazotierung, welche sich in Laboratorien und auch noch in den gut eingerichteten Farbküchen der Kattundruckereien anwenden läßt, für die Herstellung

von Garnfärbebädern nicht benutzt und begnüge mich damit, hier die Originalvorschrift zu zitieren:

1400 g Paranitranilin in Pulver werden mit
12 l kochendem Wasser und
2200 ccm Salzsäure von 22° Bé. durch Rühren und Erhitzen gelöst, dann die erhaltene Lösung unter fortwährendem Rühren (zweckmäßig unter gleichzeitiger Kühlung von außen durch Einsetzen des Gefäßes in einen Bottich mit kaltem Wasser oder Eis) durch Zugabe von
12 l Eiswasser und
10 kg möglichst klein zerschlagenem Eis bis auf Null Grad abgekühlt. Hierauf läßt man unter gutem Rühren
5200 ccm Nitritlösung (enthaltend 145 g pro Liter) = 754 g 95 %iges Nitrit zufließen, dann bleibt die Lösung, welche sich auch beim Diazotieren nicht viel über Null erwärmt haben darf, unter öfterem Aufrühren 15—20 Min. stehen, wird von etwa vorhandenen Rückständen abfiltriert und mit Eiswasser auf
40 l eingestellt.

Will man mit Nitritpaste arbeiten, so werden
1400 g Nitranilin in Pulver mit
1 l heißem Wasser angeteigt, mit
5200 ccm Nitritlösung, enthaltend 145 g pro Liter, also 754 g Nitrit vermischt und portionenweise unter Rühren eingetragen in
20 l Eiswasser,
10 kg zerkleinertes Eis und
2200 ccm Salzsäure von 22° Bé.

Nach erfolgter Diazotierung läßt man wieder 15—20 Min. stehen, filtriert und verdünnt, wie oben beschrieben.

10. Diazotierung ohne Eis nach M. von Gallois.

Das Bestreben, die Anwendung des Eises, welches in den ersten Zeiten viele Färber von Versuchen geradezu abschreckte, zu vermeiden, gab Veranlassung, die Bedingungen zu studieren, unter welchen man auch ohne Eis gute Diazotierungen erhalten könnte, und es war wieder das Verdienst des Herrn M. von Gallois, auch dafür ein Verfahren zu finden, nachdem er festgestellt hatte, daß hierzu einerseits eine gewisse Verdünnung, andererseits ein größerer Säureüberschuß nötig sei. Bei genauen Vergleichen sieht man aber stets einen Unterschied zugunsten der Diazotierungen mit Eiszusatz. Der Vollständigkeit halber führe ich jedoch die Vorschriften, welche dann mehr oder weniger variiert, von den anderen Farbenfabriken auch adaptiert wurden, hier mit an.

Zur Herstellung verdünnter Färbebäder werden
1400 g Nitranilin in Pulver mit
2200 ccm Salzsäure von 22° Bé. und
8 l kochendem Wasser gelöst und diese Lösung, solange sie noch genügend warm ist, damit das Nitranilin-Chlorhydrat noch nicht auskristallisiert, in die vorbereitete Lösung von
720 g Nitrit in

90 l kaltem Wasser unter Rühren eingegossen, wobei die Diazotierung rasch erfolgt. Man braucht dann nur noch vor Gebrauch zum Neutralisieren
3 kg essigsaures Natron darin zu lösen und hat 100 l Färbebad mit 14 g Nitranilin pro Liter.

In der im Jahre 1898 von den Höchster Farbwerken herausgegebenen Broschüre No. 465 über die auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarben gibt er noch auf S. 19 eine Vorschrift zur Herstellung stärkerer Lösungen:

140 g Nitranilin in Pulver werden mit
300 ccm Wasser gut angerührt, dann mit
280 ccm Salzsäure von 22° Bé. versetzt und das Gemisch noch $^1/_4$ Stunde gerührt, worauf man es durch Zusatz von
1250 ccm kaltem Brunnenwasser verdünnt und dann
260 ccm einer vierfach normalen Nitritlösung (290 g im Liter) also = 75,4 g Nitrit auf einmal rasch zugibt. Man rührt, bis die Diazotierung vollständig und alles gelöst ist, filtriert und setzt vor Gebrauch zu der entsprechend verdünnten Brühe, welche ca. 56 g Nitranilin pro Liter erhält,
300 g essigsaures Natron zu.

Rechnet man die Salzsäuremenge nach, so findet man, daß dieselbe fast 3,2 Molek. beträgt, so daß 2,2 Molek. durch das Acetat abzustumpfen sind, wozu 2,2 Molek. = 299 g essigsaures Natron gebraucht werden.

II. Diazotier-Vorschriften von L. Cassella & Co.

In einer Publikation in Lehnes Färber-Zeitung empfahl diese Firma zunächst für Stückfärberei folgende Verhältnisse, von denen uns hier hauptsächlich die Diazotierung interessiert:

Die Ware ist grundiert mit 145 g Beta-Naphthol, 140 g Natronlauge von 40° Bé. und 500 g Türkischrotöl, gelöst in 10 l Wasser, enthält also ca. 13,6 g Naphthol pro Liter.

Die Diazotierung kann entweder mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure vorgenommen werden.

Im ersteren Falle werden
69 g Nitranilin C in Pulver kochend gelöst mit
200 ccm Wasser und
200 ccm Salzsäure von 22° Bé., die Lösung etwas verdünnt durch Zusatz von
1 l kaltem Wasser und nun vollständig abgekühlt, indem man zuletzt
500 g Eis zugibt. Dann diazotiert man durch Einrühren von
250 ccm einer Nitritlösung, die 140 g im Liter enthält = 35 g Nitrit. Nachdem man noch 15—20 Min. durchgerührt hat, stellt man mit kaltem Wasser auf

10 l ein und setzt vor Gebrauch die Lösung von
300 g essigsaurem Natron in 1 l Wasser hinzu. Das Gesamtvolumen ist
11,2 l mit einem Gehalte von 6,16 g Nitranilin pro Liter Flotte.

Rechnen wir die molekularen Verhältnisse nach, so finden wir auf je $^1/_2$ Molek. Nitranilin und Nitrit 2,3 Molek. HCl, so daß beim Diazotieren 1,3 Molek. Salzsäure als freier Überschuß vorhanden sind. Wir brauchen dann 0,5 Molek. Acetat zur Umsetzung für den Diazokörper und 1,3 zur Sättigung

der freien Säure, also zusammen 1,8 Molek., während der vorgeschriebene Zusatz von 300 g essigsaurem Natron 2,2 Molek. entspricht, so daß noch 0,4 Molek. davon im Überschusse sind.

Dagegen ist die Stärke von 6,16 g Nitranilin pro Liter für ein Färbebad bei Stückware entschieden zu schwach und als Nachbesserung schon gar nicht genügend.

Viel mehr Interesse bietet uns die zweite Methode, welche wohl in erster Linie den Zweck erfüllen sollte, das Erhitzen einer stark sauren Brühe, welche ein eingesetztes Dampfrohr angreifen würde, zu umgehen, und es ist dieses Problem in einer geradezu genialen Weise mit den einfachsten Mitteln gelöst. Anstatt die Flüssigkeit mittelst Dampf zu erhitzen, wird die beim Verdünnen von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser entwickelte Wärme benützt, um die Lösung zum Kochen zu bringen.

69 g Nitranilin in Pulver werden mit
300 ccm lauwarmem Wasser angerührt, dann setzt man vorsichtig und langsam
75 ccm = 138 g Schwefelsäure von 66° Bé. hinzu, wobei sich das Nitranilin unter starker Erhitzung löst. Man verdünnt mit
1 l kaltem Wasser, fügt dann zum vollständigen Abkühlen
500 g Eis hinzu und rührt
250 ccm Nitritlösung von 140 g im Liter, also 35 g Nitrit ein, läßt unter Rühren 15—20 Min. stehen, verdünnt dann auf ein Volumen von

10 l und fügt vor Gebrauch die Lösung von
500 g essigsaurem Natron in wenig Wasser hinzu.

Die Berechnung der Molekularverhältnisse ergibt hier folgendes:

Wir haben je $^1/_2$ Molek. Nitranilin und Nitrit, die somit zusammen 1 Äquiv. = $^1/_2$ Molek. Schwefelsäure bei Bildung neutraler Salze brauchen.

Die vorhandene Menge Schwefelsäure ist aber 1,38 Molek. = 2,76 Äquiv., so daß also 1,76 Äquiv. freier Schwefelsäure bleiben, da es für die Rechnung ja ohne Belang ist, ob ein Teil davon mit den neutralen Sulfaten saure Salze gibt.

Die zugegebene Menge essigsauren Natrons entspricht 3,67 Molek., wovon wir für den Diazokörper 0,5 Molek. und für die freie Säure 1,76 Molek., also zusammen 2,26 Molek. brauchen, so daß man mit nur 300 g schon zu knapp wäre, wogegen uns bei 500 g noch 1,41 Molek. Acetat im Überschusse bleiben.

Die Methode hat jedoch verhältnismäßig wenig Anwendung gefunden, obwohl die Haltbarkeit der Sulfate des Diazo-Nitranilins eine entschieden bessere ist als die der Chloride. Wir werden aber bei Besprechung von Azophorrot, Nitrazol und Nitranilin S von Bayer noch Gelegenheit haben, auf die Diazotierung von Nitranilin als Sulfat zurückzukommen.

12. Verfahren zum Färben von Nitranilinrot auf Garn nach Dr. Walter Wolf.

Im Sommer 1894 wurde seitens dieser Firma folgendes Verfahren in Rußland empfohlen und einzuführen gesucht; mit welchem Erfolge, ist mir nicht bekannt. — Das Garn wird abgekocht mit 2 kg Solvaysoda pro 100 Pfd. 6 Std. offen, dann geschleudert zum Beizen genommen.

Grundierung für 50—60 Pfd.: 600 g Beta-Naphthol,
600 g Natronlauge, angeblich 38° Bé.,
1150 g TürkischrRotöl, „ 50%ig,
200 g Solvaysoda und
5—6 l Wasser

werden zusammen gekocht und die erhaltene Lösung auf 12 l gestellt. Sie enthält also 50 g Naphthol pro Liter.

Die Standflotte für die Terrine besteht aus
10 l starker Grundierung und
10 l Wasser
20 l.

Darin werden nun 10 Pfd. geschleudertes Garn (das mindestens noch 2500 ccm Wasser enthält) durch längeres Umziehen gebeizt und abgewunden. Die im Garn enthaltene Brühe wird mit Rücksicht auf die erfolgte Verdünnung ca. 22,2 g Naphthol im Liter enthalten, und die aufgenommene Menge darf nicht viel größer sein als 2500 ccm, höchstens 3000 ccm, da zum Nachbessern nur $^1/_2$ l von der starken Naphtholgrundierung zugesetzt werden soll. Nehmen wir an, die ersten 10 Pfd. haben 3 l Beize mit einem Gehalt von 66,7 g Naphthol mitgenommen, so bleiben uns 19,5 l mit 433 g Naphthol.

Dazu bringen wir nun mit 500 ccm Nachbesserung 25 g Naphthol, so daß wir wieder ein Volumen von 20 l, jedoch nur einen Gehalt von 458 g Naphthol darin haben. Nachdem nun durch das Garn resp. das darin enthaltene Wasser eine abermalige Verdünnung auf 22,5 l stattfindet, so sinkt der Naphtholgehalt der Beize für die nächsten 10 Pfd. schon auf 20,3 g im Liter, so daß die Beizung bei je 10 Pfd. wieder schwächer wird. Wir haben hier ein Imprägnieren feuchter Ware, und es läßt sich die erreichte Grenze der Verdünnung nach der Formel:

$$c_n = c_0 \cdot \pi^n + n_x \frac{(V+\sigma)(s-\sigma)}{V \cdot s} (1-\pi^n)$$

berechnen (siehe zweiten Teil, zweiten Fall).

Für $n = 5$, $c_0 = 25$, $n_x = 50$, $V = 20$, $\sigma = 2{,}5$ und $s = 3$ ist

$$\pi = \frac{V+\sigma-s}{V+\sigma} = \frac{20+2{,}5-3}{20+2{,}5} = \frac{19{,}5}{22{,}5} = \frac{13}{15} = 0{,}867.$$

$$\text{Somit würde } c_5 = 25 \cdot (0{,}867)^5 + 50 \cdot \frac{22{,}5 \cdot 0{,}5}{20 \cdot 3} \cdot (1 - 0{,}867^5) =$$

$$= 25 \cdot 0{,}489 + 50 \cdot \frac{22{,}5}{120} \cdot 0{,}511 = 12{,}2 + 4{,}74 = \text{ca. } 17 \text{ g}$$

sein. Nachdem aber nur 2 l zum Nachbessern übrig sind und somit nach den fünften 10 Pfd. nicht mehr nachgebessert wird, enthalten die restierenden 19,5 l noch um 25 g Naphthol weniger, was pro Liter gerechnet ca. 1,25 g beträgt. W. Wolf empfiehlt nun, diese übrige Beize noch zum Grundieren von getrocknetem Garn zu beuntzen, wobei dann ja eine weitere Abschwächung nicht eintritt; aber wir können ohne jeden Versuch, bloß auf Grund der angestellten Berechnung schon konstatieren, daß die angegebenen Verhältnisse keine egale Partie ergeben werden, sondern daß die folgenden 10 Pfd. immer wieder lichter werden müssen.

Das Trocknen soll bei 50° C. geschehen.

Für die Bereitung der Diazolösung wurde zuerst folgendes Rezept gegeben:

625 g „Lupulin" = Paranitranilin von W. Wolf werden mit
360 g Nitrit 97%ig, gelöst in wenig Wasser, gemischt und auf
7 l gebracht, dann soll man hierzu
1800 g Salzsäure (wie stark, ist nicht näher bestimmt) geben und 10 Min. gut durchrühren, 2 Min. absitzen lassen.

Inzwischen hat man sich in einer Kufe, die zum Entwickeln dienen soll, 45—50 l kaltes Wasser vorbereitet und gießt nun von der Diazolösung ca. 7 l hinzu. Die übrigen 2 l werden vom Bodensatz, der also offenbar nicht gering war, abgegossen, zum Nachbessern beiseite gestellt. Die Entwicklungsbrühe neutralisiert man mit 1500 g essigsaurem Natron und entwickelt dann das Garn wieder in Partien zu je 10 Pfd.

Um ein gleichmäßiges Netzen zu erzielen, empfiehlt die Vorschrift eine Art Passiermaschine, indem man das Garn auf eine hölzerne Walze *A* (Fig. 44) legt, durch einen unten eingeschobenen und als Leitrolle dienenden schweren Stab *B* spannt und nun rasch in die Brühe einsenkt, wobei die Walze *A* gedreht wird. Dann legt man noch eine schwere Walze *C* darüber, welche die Brühe im Garn durch das erfolgende Pressen gleichmäßig verteilen soll.

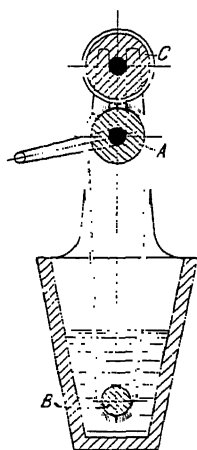



Fig. 44.

Nach einem 2 Min. langen Umziehen nimmt man die Garne ab, windet sie von Hand scharf aus, um die Brühe in die Kufe zurückgeben zu können. und bessert dann noch mit $^1/_2$ l von der übrigen Diazolösung nach, ehe man die nächsten 10 Pfd. in Arbeit nimmt. Außerdem soll man noch jedesmal 1—2 l kaltes Wasser zugeben.

Wenn die 50 Pfd. fertig sind, soll die Flotte noch zum weiteren Entwickeln von 10—20 Pfd. ohne Nachbesserung zu verwenden sein. Nebenstehend eine Skizze der Entwicklungsvorrichtung (Fig. 44).

Jedenfalls mußten die beiden Walzen *A* und *B* immer wieder sorgfältig abgetrocknet werden, ehe man frisches Garn auflegen durfte, da sonst sofort gelbe Ränder entstanden wären. Soll das Garn locker liegen, so müßten die Walzen schon gegen 2 m lang sein, wodurch die Manipulation erschwert wird; macht man aber die Walzen kurz, so hängen die Strähnen zu dicht, wodurch wieder das Eindringen der Brühe erschwert und verzögert und auch die Egalität verschlechtert werden muß.

Der Apparat dürfte konstruiert worden sein, um die beim Arbeiten von Hand beobachteten Unregelmäßigkeiten, über deren Grund man sich nicht klar war, zu beheben und wenigstens immer 10 Pfd. unter sich egal zu bekommen, was derselbe auf Grund der Wolfschen Vorschrift allerdings auch nicht erfüllen konnte.

Wir wollen zunächst die Art der Diazotierung näher betrachten.

Wir haben dabei 4,5 Molek. Nitranilin und ca. 5 Molek. Nitrit. Die Salzsäuremenge entspricht, wenn wir eine ca. 20grädige Ware annehmen,

15,8 Molek., bei 22grädiger aber 17,7 Molek. Nehmen wir als Durchschnitt 17 Molek., so hätten wir nach Verbrauch von 9,5 Molek. für Nitranilin und Nitrit noch 7,5 Molek. Säure im Überschuß, wodurch es möglich wird, in konzentrierter Lösung ohne Eis zu diazotieren.

Die erhaltene Diazolösung wird, da 1800 g Salzsäure ca. 1500 ccm entsprechen, ein Volumen von 8500 ccm mit maximal 74 g Nitranilin pro Liter enthalten, und wenn wir davon 2 l übrig behalten sollen, dürfen nur 6,5 l, nicht 7, wie in der Vorschrift gesagt wird, in die Kufe kommen. Diese enthalten dann 480 g Nitranilin, welche, auf ca. 53 l verdünnt, einem Gehalt von 9 g pro Liter entsprechen, was ja unter sonst geeigneten Bedingungen als Anfangskonzentration genügen würde.

Zum Neutralisieren würde der ganze Ansatz 4,5 + 7,5 = 12 Molek. Acetat brauchen, somit sind für die 6,5 l, welche in die Kufe kommen. ca. 8,36 Molek. notwendig. Da der Zusatz von 1500 g essigsaurem Natron jedoch 11 Molek. entspricht, ist anfangs ein Überschuß vorhanden, der sich allerdings beim Nachbessern mit saurer Diazolösung etwas vermindert, durch das beim Kuppeln gebildete Acetat aber wieder ergänzt wird. Rechnen wir nun die erforderliche Stärke der Nachbesserung, um das Bad konstant zu halten, so müssen wir, da bei unseren Formeln stets ein konstant bleibendes Volumen angenommen ist, das Gemisch von 2 l kaltem Wasser und 1/2 l starker Diazolösung als unsere Nachbesserung betrachten, und enthalten dieselben 37 g Nitranilin in 2,5 l oder knapp 15 g im Liter. Wir haben jetzt somit folgende Werte einzusetzen:

$n_6 = c_0 = 9$ g, $s = 2{,}5$, $V_2 = 53$, $\varphi = \frac{50{,}5}{53} = 0{,}952$;

$n_3 = 60$ g Naphthol pro 10 Pfd. (als Mittelwert bei 20 g pro Liter Beize. 3 l pro 10 Pfd.);

$n_4 = 57{,}5$ g Nitranilin;

$n_x = 9 + \frac{57{,}5}{2{,}5} - \frac{57{,}5}{53} = 31$ g Nitranilin pro Liter Nachbesserung wäre nötig.

Weil das Rezept nur 15 g vorschreibt, haben wir sinkende Konzentration. Da bloß 4mal nachgebessert wird, rechnen wir c_4, die Konzentration nach Passage von 40 Pfd.:

$$c_4 = 9 \,.\, (0{,}952)^4 + \frac{1}{2{,}5} \cdot (15 \,.\, 2{,}5 - 57{,}5 \,.\, 0{,}952)\,(1 - 0{,}952^4) =$$
$$= 9 \,.\, 0{,}815 + (15 - 23 \,.\, 0{,}952) \,.\, 0{,}185 = 7{,}335 - 1{,}27 = \mathbf{6{,}06} \text{ g Nitranilin.}$$

Beim Entwickeln der fünften 10 Pfd. ist die Brühe schon um 1/3 schwächer. Wenn nun nachher noch 20 Pfd. ohne Nachbesserung entwickelt werden sollen, hätten wir also 3 Operationen ohne Nachbesserung. Nehmen wir an, daß wir das Volumen durch Zugabe von kaltem Wasser konstant halten, so haben wir $c_0 = 6$, $n_x = 0$ zu setzen und finden dann:

$$c_3 = 6 \,.\, 0{,}952^3 - 23 \,.\, 0{,}952 \,.\, (1 - 0{,}952^3) = 6 \,.\, 0{,}857 - 23 \,.\, 0{,}952 \,.\, 0{,}143 =$$
$$= 5{,}14 - 3{,}12 = 2 \text{ g Nitranilin pro Liter.}$$

Es ist somit praktisch ausgeschlossen, nach den 50 Pfd. noch weiter zu entwickeln.

Die Firma scheint auch mit dem Rezept wenig Freude erfahren zu haben, denn bald darauf gab sie ein verbessertes Diazotierverfahren heraus:

138 g Nitranilin in Pulver werden gemischt mit der Lösung von
77 g Nitrit in
1400 ccm Wasser und versetzt mit
345 ccm Salzsäure von 20° Bé. (fast genau 3,5 Molek.), wobei Lösung und Diazotierung statfinden soll.
Man soll 10 Min. rühren und dann neutralisieren mit
1 l Wasser,
150 g Natronlauge von 36° Bé. = 45 g $NaOH$ = 1,12 Molek. und
200 g essigsaurem Natron = 1,48 Molek.
Die Lösung wird dann auf 10 l eingestellt.

Über die Verwendung dieser Lösung in der Garnfärberei ist mir Näheres nicht bekannt geworden.

Bei der Diazotierung fällt zunächst auf, daß der Nitritüberschuß ein etwas größerer ist und sich meinem Verhältnisse mehr nähert. Der Säureüberschuß ist etwas kleiner, und wir haben hier nur 3,5 Molek. gegen 3,8 bei der ersten Vorschrift. Nach der Diazotierung sind noch 1,5 Molek. Salzsäure frei im Überschusse; davon werden 1,1 Molek. von der Lauge und der Rest vom Acetat neutralisiert, wobei nach Umsetzung mit dem Diazokörper noch ca. 0,1 Molek. Acetat im Überschusse ist.

13. Diazotier-Vorschriften nach Werner.

In Lehnes Färber-Zeitung 1895, S. 295 findet sich eine Arbeit von Werner über die Herstellung von Diazolösungen aus Paranitranilin und Nitrosamin, welche mit Rücksicht auf die damals noch wenig ausgearbeiteten Methoden bereits sehr beachtenswerte Ratschläge gibt.

So z. B. warnt er vor Verwendung roher Salzsäure für Diazotierungen. Bezüglich der Nitritmenge weist er darauf hin, daß bei zu wenig Nitrit Diazoamidokörper entstehen, deren Bildung sehr störend ist; man soll daher sorgen, daß das Nitrit in kleinem Überschusse ist, jedoch einen großen Überschuß vermeiden, weil letzterer die Zersetzung beschleunigt. (Die kürzlich in Heft 17 und 18 des Jahrganges 1905 von Dr. Buntrocks Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie erschienene Arbeit von Dr. C. Schwalbe in Darmstadt, der diese Frage experimentell untersucht hat, bestätigt die Wernerschen Angaben.)

Endlich empfiehlt Werner möglichst schwache Entwicklungsbäder. Zum Diazotieren beschreibt er folgende Arbeitsweise.
1380 g Paranitranilin = 10 Molek. mit
4 l kochendem Wasser und
2,8 l Salzsäure 22° Bé. = 32,2 Molek. lösen, dann abkühlen durch Zusatz von
15 l kaltem Wasser und
5 kg Eis bis auf 14° C. oder aber mit
10 l Wasser und
10 kg Eis bis auf 0° C., worauf man die Lösung von
720—722 g Nitrit (96%ig) = 10 Molek. in
5 l Wasser auf einmal unter Rühren zugießt; dann rührt man noch 15 Min. gut durch und stellt mit kaltem Wasser auf
40—50 l ein (Lösung I).

Zum Neutralisieren gibt er 2 Vorschriften, entweder nur mit Acetat oder mit Soda und Acetat zusammen.

Man verdünnt obige Stammlösung I mit Wasser auf 160 l und setzt entweder
5 kg essigsaures Natron (= 37 Molek.), auf
40 l Wasser gelöst, zu, so daß man

200 l Diazolösung à 6,9 g Nitranilin erhält, oder aber, man neutralisiert die auf 160 l verdünnte Stammlösung zuerst vorsichtig mit
5 l Sodalösung 1 : 10 = 500 g Soda = 9,4 Äquiv. und fügt dann noch
25 l Natrium-Acetatlösung 1 : 10 = 2,5 kg kristallisiertes essigsaures Natron = = 18,4 Molek., sowie
10 kg Eis hinzu, so daß wieder

200 l Diazolösung à 6,9 g Nitranilin resultieren.

Die molekularen Verhältnisse sind:
10 Molek. Nitranilin und
10 Molek. Nitrit brauchen zusammen
20 Molek. Salzsäure; vorhanden sind
32 Molek. Salzsäure, somit bleiben

12 Molek. Salzsäure frei.

9,4 Molek. Salzsäure werden durch
9,4 Äquiv. Soda gebunden,

2,6 Molek. Salzsäure verbrauchen
2,6 Molek. Acetat; zur Umsetzung des Diazokörpers sind nötig
10 Molek. Acetat, es bleiben daher
5,8 Molek. Acetat übrig, da wir

18,4 Molek. Acetat im ganzen haben.

Arbeiten wir nur mit Acetat, so brauchen wir
12 Molek. Acetat zur Abstumpfung der freien Salzsäure,
10 Molek. zur Umsetzung mit dem Diazokörper, so daß ca.
15 Molek. Acetat im Überschusse bleiben (Summe 36,8 bis 37 Molek).

Auf die Wernerschen Vorschriften für Nitranilin N-Teig und Nitrosamin kommen wir noch an geeigneter Stelle zurück.

14. Verfahren von W. Römer für Nitranilinrot auf Garn.

(Lehnes Färber-Ztg. 1896, S. 425—457.)

Dieses Verfahren, welches 1896 bekannt wurde, ist ein sehr interessanter Beweis für das Bestreben, die Azofärberei zu verbessern und die Übelstände beim Entwickeln, welche der Autor offenbar in der raschen Zersetzlichkeit des Bades suchen zu müssen glaubte, dadurch zu beseitigen, daß er die Entwicklungsbrühe nur 2 mal benutzt, dann aber wegschüttet und mit frischer Brühe weiterarbeitet.

Er empfiehlt jedoch bereits ein Trocknen der ausgekochten Garne.

Die Grundierung bereitet er aus
30 l kochendem Wasser, dazu kommt
1 kg Natronlauge von 40° Bé. und
1200 g Beta-Naphthol, das vorher mit Wasser angerührt ist. Zur Lösung werden
4500 g Türkischrotöl 50%ig zugesetzt und das Ganze auf

40 l eingestellt, was einer Stärke von 30 g Naphthol pro Liter entspricht.

Das Garn soll halbpfündig in der kalten Beize passiert, geschleudert und bei 60° C. getrocknet werden.

Zum Entwickeln von 50 kg Garn bereitet man folgenden Ansatz:

2070 g Nitranilin = 15 Molek. werden mit
1750 ccm kochendem Wasser angerührt und durch Zusatz von
3900 g Salzsäure von 20° Bé. = 34,2 Molek. und
3250 ccm kochendem Wasser in Lösung gebracht, worauf man die Lösung durch einen Glasheber in ein Faß mit
350 l möglichst kaltem Wasser einfließen läßt, damit sich das salzsaure Nitranilin in Form einer feinflockigen gelben Fällung ausscheidet. Man rührt gut durch und setzt nun unter lebhaftem Rühren die Lösung von
1080 g Nitrit = ca. 15 Molek. 95%iges Produkt in
10 l Wasser hinzu, worauf man so lange durchrühren muß, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist.

Man erhält ca. 370 l Lösung mit einem Gehalte von 5,6 g Nitranilin pro Liter, was im Vergleich mit der starken Grundierung schon sehr wenig ist.

Wir haben zum Neutralisieren notwendig 15 + 4,2 = 19,2 Molek. essigsaures Natron = 2611 g, während Römer hierfür 2680 g nimmt, die er auf 26,8 l löst und einstellt.

Er arbeitet nun in folgender Weise: In die Terrine, welche nur einen sehr kleinen Sumpf und einen Bodenspund mit langgestieltem Pfropfen hat, bringt er

5,5 l Diazolösung = 30,8 g Nitranilin und zum Neutralisieren
0,4 l essigsaure Natronlösung 1 : 10, hat also im ganzen
5,9 l Brühe mit einem Gehalte von 5,2 g pro Liter, darin entwickelt er nun ein Pfund gebeiztes Garn, windet ab und läßt die übrige Brühe in einen untergestellten Eimer laufen, um für das folgende Pfund eine frische Brühe zu bereiten.

Nach Entwicklung des zweiten Pfundes kommt nun aber der Restant vom ersten Pfund zu dem noch in der Terrine befindlichen Restanten des zweiten, worauf in dem Gemisch noch ein drittes Pfund entwickelt wird, dann läßt man die Brühe weglaufen und beginnt wieder das vierte Pfund auf frischer Brühe.

Der Ansatz reicht für 67 Füllungen, ebenso das Acetat. Das Garn soll gewaschen, kochend geseift, dann kalt mit Schwefelsäure abgesäuert und gespült werden.

Beim Entwickeln dürfte die Nitranilinmenge auf 24 g = 4 g pro Liter sinken, so daß beim Entwickeln des dritten Pfundes ca. 10—11 l mit einem Gehalt von 40—44 g = 4 g pro Liter zur Verwendung kommen, was viel zu schwach ist. Selbst wenn man sich durch vorheriges Mischen von Diazolösung und Acetat das Zusetzen vereinfacht, bleibt die Ausführung des Verfahrens immer eine sehr umständliche. Das bloß einpfündige Passieren in der kleinen, unhandlichen Terrine einerseits, die fortwährende Manipulation mit dem Öffnen und Schließen des Spundes, die Gefahr, daß sich der Arbeiter mitunter irrt, einmal die Brühe nach dem ersten Pfund wegläßt, ein anderes Mal wieder öfter benutzt, wenn er nicht sehr aufmerksam ist, bewirken, daß die Produktion höchstens $^1/_3$ der normalen wird.

Ich legte dem Verfahren auch weiter keinen praktischen Wert bei und war daher aufs höchste überrascht, als ich zu Anfang des Jahres 1897 in einem westfälischen Industriebezirk erfuhr, daß ein technischer Reisender der Firma L. Cassella & Co. nach einem sehr ähnlichen Verfahren Nitranilinrot dort einzuführen versucht hatte. Wie mir gesagt wurde, arbeitete er in folgender Weise:

15. Nitranilinrot-Verfahren von L. Cassella & Co. (Westfalen 1897).

Für 30 Pfd. Garn wurden folgende Ansätze benutzt:

Grundierung: 500 g Beta-Naphthol gelöst mit
500 g Natronlauge 38—40° Bé., dazu noch
200 g Tonerdenatron und
1000 g Türkischrotöl 50%ig gestellt auf
20 l (25 g Naphthol pro Liter).

Entwicklungs-Ansatz: 621 g Paranitranilin in Pulver (= 4,5 Molek.) mit
500 ccm kochendem Wasser angeteigt, dann mit
1170 g Salzsäure von 20° Bé. (= 10,5 Molek.) und
1000 ccm kochendem Wasser gelöst, mit 100 l kaltem Wasser verdünnt und diazotiert mit der Lösung von
324 g Nitrit = 4,5 Molek. Neutralisiert mit
800 g essigs. Natron (= ca. 6 Molek. vorher gelöst), dann eingestellt auf
180 l (Petrolfaß).

Der Ansatz ist fast genau $^{3}/_{10}$ vom Römerschen und die Manipulation stimmt mit dessen Vorschriften vollständig überein. Das entwickelte Garn wurde laut Angabe sofort gespült.

Dieser Umstand scheint dafür zu sprechen, daß die genannte Firma zu dieser Zeit, wo ich das Nitranilinrot bereits vor mehr als 2 Jahren im großen, sogar schon mit Passiermaschinen gefärbt und das Azophorrot schon in mindestens 50 Färbereien eingeführt hatte, noch nicht im Besitze eines erprobten und sicheren Färbeverfahrens für Nitranilinrot auf Garn war.

In einer zweiten Färberei des Bezirkes fand ich noch einige kleine Varianten bei der Methode. Anstatt der 1000 g Türkischrotöl waren 1500 g Rizinusseife in der Grundierung vorgeschrieben, und der gleiche Ansatz sollte nur für 20 Pfd. Garn sein, doch wurden angeblich 50 Pfd. darin gebeizt. Die Brühe sollte zur Erzielung einer blaueren Nuance mit 50 g Nuanciersalz und, um die Bräunung beim Trocknen zu verhüten, außerdem noch mit 30 g Antimonsalz versetzt werden. Ob sich letzteres auch ohne Glyzerin klar löst, scheint mir allerdings fraglich.

Das grundierte Garn sollte gut abgewunden, dann geschleudert und möglichst scharf getrocknet werden.

Beim Diazotieren wurde die Nitritmenge auf 350 g erhöht und die Lösung desselben auf einmal zugesetzt, dann auch wieder die ganze Portion mit der Lösung von 800 g Acetat neutralisiert.

Da der erste Versuch nach Angabe des Färbermeisters nicht befriedigend ausfiel, wurde bei einem zweiten Versuche konzentrierter diazotiert und dann

zum Entwickeln auf einen Eimer Wasser 3 l Diazolösung gegeben, worauf das Garn einpfündig passiert und jedesmal 1 l Diazolösung nachgebessert wurde.

Das erhaltene Rot war immer noch ziemlich gelbstichig, soll aber durch eine Seifung unter Zusatz von Zinnsalz wesentlich egaler und blauer geworden sein. Ich habe letzteren Versuch mehrfach wiederholt, jedoch von einer bläuenden Wirkung von Zinnsalz-Seifenbrühen nichts gefunden.

Das Verfahren selbst scheint sonst nirgends Anwendung gefunden zu haben, weshalb wir dasselbe nicht weiter zu erörtern brauchen.

16. Verfahren von Dr. J. Wojcik in Oberlangenbielau.

Nachdem ich im Frühjahr 1896 die Färberei von Azophorrot u. a. auch in einer Fabrik eingeführt hatte, deren Leiter damals der als tüchtiger Fachmann bekannte, leider schon verstorbene Dr. Wojcik war, bemühte sich dieser, die Erfahrungen und Ratschläge, welche ich ihm für die Verwendung des Azophorrot *PN* der Höchster Farbwerke gegeben hatte, auf das Arbeiten mit Nitranilin anzuwenden, da er hierbei billiger fabrizieren wollte.

Teilweise veröffentlichte er seine diesbezüglichen Resultate in den Referaten über Fortschritte im Gebiete der Baumwollfärberei, welche die Öster. Wollen- und Leinen-Industrie, Reichenenberg alljährlich bringt; der größte Teil davon ging aber an die Firma Cassella über, und deren spätere Zirkulare beruhen auf den Wojcikschen Arbeiten, weshalb wir zuerst diese besprechen müssen.

In dem Referat über das Jahr 1894 (siehe XV, 111) wurde bezüglich des Färbens von Nitranilinrot noch das egale Abwinden der Grundierung und ein Trocknen auf rotierenden Haspeln als Hauptsache erklärt und die Entwicklung in Posten zu 5 Pfd. empfohlen.

Im folgenden Jahre (siehe XV, 112) wird immer noch der Mangel an einer zur Massenproduktion geeigneten Methode betont. Dagegen findet sich im Referate über das Jahr 1896 (siehe XVII, 113) eine von Dr. J. Wojcik stammende Beschreibung der Arbeitsweise mit Passiermaschinen, die sich im wesentlichen mit den von mir mitgeteilten Erfahrungen deckt, zugleich aber auch das Diazotieren ohne Eis empfiehlt.

Das nächste Referat (siehe XVIII, 127) sagt nichts Neues; in XIX, 119 wird das Tubbesche Verfahren, dem Seifenbade zur besseren Reinigung Phenol beizufügen, erwähnt, welches sich aber weder für Garn noch für Stückware einführen konnte, da der Phenolgeruch kaum zu beseitigen ist.

In XX, 116 wird nur über den Rückgang der erzielbaren Preise geklagt, so daß die Fabrikation gar nicht mehr lohne. Die Schuld daran trugen einerseits die Farbenfabriken, indem sie durch Ausgabe von immer wieder billiger scheinenden Rezepten die Färber zu einer fortwährenden Reduktion der Farblöhne veranlaßten, wenn sich auch nachher zeigte, daß man mit den angegebenen geringen Mengen nicht arbeiten könne, sondern oft mehr als das Doppelte brauche, andererseits aber die Färber selbst, weil sie sich, ohne die nötige eigene Erfahrung zu haben, durch die Anpreisungen eines Vertreters und ein oberflächliches Vordemonstrieren der Färbung von einigen Pfunden vielfach zu Abschlüssen verleiten ließen und dann froh sein mußten, die verunglückten,

gelbstreifigen Partien überhaupt nur, wenn auch zu Schleuderpreisen, los zu werden.

So ist es zu erklären, daß der Farblohn in der Zeit von 8 Jahren fast auf die Hälfte herabging und daß die Farbe wegen der erzielten minderwertigen Qualität in manchen Industriebezirken lange Zeit keine Aufnahme finden konnte, während sie in anderen Distrikten, wo die Färber bestrebt waren, in erster Linie gut und sicher zu arbeiten, für die gleichen Artikel massenhaft verarbeitet wurde. Während das Nitranilinrot in den Industriebezirken von Böhmen, Sachsen, am Niederrhein und in Westfalen überall schon in großen Posten gefärbt und verwebt wurde, verhielten sich die Webereien in Schlesien lange Zeit ablehnend, und die Farbe ist dort auch heute immer noch ein untergeordneter Artikel geblieben.

Da außerdem die Farbenfariken für die Einführung ihrer Produkte vielfach als Färbereitechniker junge Leute herausschickten, denen es an der nötigen Erfahrung mangelte und die schon beim Arbeiten in Flotten von normaler Konzentration Schwierigkeiten hatten, daher um so weniger imstande waren, auf schwachen und außerdem noch variablen Flotten sicher zu färben, so gelang es dann meist nicht, die zugesicherte billigere Kalkulation zu erzielen, und schließlich mußte der Preis für den betreffenden Entwickler ermäßigt werden.

Auf diese Weise drückten sich Färber und Farbenfabriken gegenseitig die Preise herab, bis sie schließlich an eine Grenze kamen, die beiden Teilen den Artikel verleiden mußte. Während dann aber den Farbenfabriken in der *Bildung einer Konvention das Mittel gegeben ist, ihre Preise wieder mit einem* Schlage zu erhöhen, sind die Färber und Fabrikanten nicht in der gleichen angenehmen Lage, dies auch ihren Kunden gegenüber tun zu können, so daß sie in letzter Linie die Geschädigten sind.

Vielleicht wird meine vorliegende Arbeit im Verein mit den gemachten Erfahrungen den Nutzen haben, daß man den angebotenen Methoden gegenüber mehr Kritik übt und sich nicht zu Versuchen überreden läßt, die von vornherein als aussichtslos zu erkennen sind. — Kehren wir nach dieser Abschweifung zu unserem Thema zurück.

Dr. Wojcik behielt das Abkochen mit 2 % Natronlauge, wie ich es angegeben hatte, bei, und das Garn wurde nach dem Waschen auch getrocknet. Da er ein helleres Rot haben wollte, ging er in der Grundierung fast bis auf die Stärke — $^2/_{11}$ herab. Er benutzte für 100 Pfd. als

Grundierung: 850 g Beta-Naphthol,
85 g Nuanciersalz (= Natronsalz der F-Säure),
1020 ccm Natronlauge von 37° Bé. und
12 l kochendes Wasser zum Lösen; setzte statt Rotöl
2500 g Rizinus-Natronseife, 74 %ig, nach der im Kapitel „Grundierung" gegebenen Vorschrift bereitet und mit
50—100 ccm Lauge 37° Bé. geklärt, hinzu und verdünnte den Ansatz auf

50 l, entsprechend einem Gehalt von 18,5 g Naphthol pro Liter.

Das Garn wurde auf kleinen Terrinen grundiert und in den von mir nach Entfernung der Haspeln als Trockenkästen adaptierten Gehäusen derselben auf Stöcken von quadratischem Querschnitt, wie ich sie empfohlen hatte, getrocknet.

Die Entwicklungsbrühe bereitete er in folgender Weise:
780 g Nitranilin in Pulver (fast genau 5,66 Molek.) wurden mit
6500 ccm kochendem Wasser angerührt und gelöst durch Zusatz von
2 l Salzsäure von 20° Bé. (= 20,4 Molek.), dann durch weitere Zugabe von
15 l kaltem Wasser verdünnt und zum vollständigen Erkalten in einem Steintopf über Nacht ins Freie gestellt. Am nächsten Tag wurden dann
620 g Nitrit (was bei chemisch reinem Produkt 7,53 Molek. entsprechen würde und auch bei 95 %iger Ware noch 7,2 Molek. wäre, also wahrscheinlich ein nur ca. 75 %iges Nitrit war), gelöst in
3 l Wasser, zugesetzt, 15 Min. durchgerührt und auf
40 l gestellt = Lösung A.

Andererseits wurden gelöst: 1600 g essigs. Natron = 11,7 Molek. in ca.
10 l heißem Wasser, was nach dem Erkalten
10 l Lösung B lieferte.

Endlich bereitete er noch eine Dextrinlösung B II:
1 kg weißes Dextrin, gelöst mit
2 l kochendem Wasser, was 3 kg = 2,5 l Lösung ergibt, wie ich diese für Azophorrot verwendete, da eine Mischung des Dextrins mit der Lauge nicht zulässig ist.

Die Terrinen-Standflotte bereitete er aus
6,4 l Lösung A = 124,8 g Nitranilin,
1,6 l Lösung B,
5,0 l Wasser und
1,6 l Dextrinlösung B II = 640 g Dextrin,
zusammen 14,6 l Standflotte mit 8,57 g Nitranilin und 44 g Dextrin pro Liter.

Außerdem gab er in die Terrine ca. 3 Pfd. Eis, so daß nach dem Schmelzen das Volumen auf 16 l stieg, wodurch Nitranilin- und Dextringehalt pro Liter auf 7,8 g und 40 g sanken.

Die Nachbesserung für je 2 Pfd. bestand aus
800 ccm Lösung A = 15,6 g Nitranilin und
200 ccm Lösung B
1 l zusammen.

Die Materialkosten stellten sich bei den damaligen Preisen auf etwas weniger wie 7 Pf. pro Pfund (6,68) und reduzierten sich noch etwas, als er in der kälteren Jahreszeit bis 150 Pfd. Garn ohne Erneuerung der Standflotte zu entwickeln versuchte.

Das Garn wurde zweimal passiert, blieb dann 1—1½ Std. liegen, dann wurde es, so wie ich es bei Azophorrot angegeben hatte, für Blaustich geseift, für Gelbstich aber nur gechlort und gesäuert. Später versuchte er auch noch das Dextrin zu ersparen.

Wenn wir das Verfahren einer Kritik unterziehen, finden wir bei der Diazotierung einen großen Überschuß an freier Säure, der mindestens 7 Molek. beträgt, so daß die Acetatmenge von 11,7 Molek. um mindestens 1 Molek. zu klein ist, um das ganze Nitranilin in Acetat überzuführen, sondern es bleibt ein Teil desselben als Chlorid. Die Abstumpfung desselben soll anscheinend das Alkali der Grundierung mit besorgen.

Wir können nun auf Grund unserer Formeln die Konzentration des Bades nach Entwicklung von 50 kg Garn berechnen. Nehmen wir entsprechend dem Abwinden der grundierten Garne $n_3 = 10$, $n_1 = 9{,}6$, ferner $V_2 = 16$, $s = 1$, $c_0 = n_0 = 8$, so ist $n_x = 8 + \frac{9{,}6}{1} - \frac{9{,}6}{16} = 17$.

Die Nachbesserung sollte 17 g Nitranilin liefern, da sie aber nur 15,6 g beträgt, muß die Konzentration sinken bis auf 15,6 — 9 = 6,6 g.

Nach Passage von 50 kg wird, da hier $\varphi = \frac{15}{16} = 0{,}9375$, $\varphi^{50} = 0{,}04$, $c_{50} = 8 \,.\, 0{,}04 + (15{,}6 - 9{,}6 \,.\, 0{,}9375) \,.\, 0{,}96 = 0{,}32 + 6{,}3 = 6{,}6$ g.

Wenn außer dem Dextrinzusatz zur Standflotte mit der Nachbesserung kein Dextrin mehr zugegeben wird, so ist $d_{50} = d_0 \,.\, \varphi^{50} = 40 \,.\, 0{,}04 = 1{,}6$ g pro Liter. Wahrscheinlich wurde durch mehrmalige kleine Zusätze von starker Dextrinlösung B II abgeholfen.

Da aber nach Wegnahme von 6,4 l A und 1,6 l B für die Standflotte nur mehr 42 l A + B übrig bleiben, könnte man nur 86 Pfd. entwickeln, anstatt 100 Pfd.

Man muß daher, um wirklich 100 Pfd. mit dem Ansatze entwickeln zu können, die jedesmalige Nachbesserung reduzieren und anstatt 800 + 200 ccm nur 680 ccm Lösung A und 170 ccm Lösung B, zusammen 850 ccm anstatt 1000 ccm nehmen, wodurch man jedoch in der Konzentration weiter herab kommt, da in diesem Falle die Stärke der Nachbesserung 19,3 g sein müßte und das Bad bei nur 15,6 bis auf 5 g sinkt — oder aber man betrachtet den gegebenen Ansatz nur als Nachbesserung und braucht für die Bereitung der Standflotte noch extra 8 l, was ca. $^1/_6$ des Ansatzes ausmacht. Hierdurch mag wohl eine gewisse Unsicherheit in bezug auf die Volumeneinstellung der Lösung A entstanden sein, die uns dann noch später in Zirkularen der Firma L. Cassella & Co. vorkommen wird.

Da jedoch die Resultate keine befriedigenden waren, was nach unseren Berechnungen über die sinkende Konzentration nicht zu verwundern ist, wurde das Verfahren noch im Sommer 1897 in folgender Weise modifiziert.

Grundierung für 100 Pfd.:

1000 g Beta-Naphthol und
140 g Nuanciersalz von 51 % Naphtholgehalt = 71 g Naphthol werden mit
1150 g Natronlauge von 37° Bé. unter Zusatz von
2250 g Rizinus-Natronseife heiß gelöst und verdünnt auf

60 l Grundierung mit 17,85 g Naphthol pro Liter, also ca. — $^2/_{11}$.

Die Grundierung ist demnach gegen früher etwas schwächer, dagegen wurde die Entwicklungsflotte verstärkt, und zwar zuerst auf 900 und dann auf 1000 g Nitranilin gegen 780 g vorher.

Wie man sieht, war es auch Herrn Dr. Wojcik nicht möglich, nach dem billigen Verfahren wirklich zu fabrizieren, nachdem er sich selbst unnötigerweise den Preis verdorben hatte.

Die Entwicklungsbrühe für 100 Pfd. bereitete er jetzt in folgender Weise:

1000 g Paranitranilin-Pulver (= 7,2 Molek.) wurden gelöst mit
2700 ccm Salzsäure (ca. 27 Molek.), dann in der schon beschriebenen Weise mit
700 g Nitrit (bei ca. 70 %iger Ware 7 Molek.) diazotiert, dann auf

45 l Lösung A eingestellt, entsprechend 22,2 g Nitranilin pro Liter.

Außerdem wurden dieser Lösung noch zugesetzt 750 g weißes Dextrin = 16,7 g pro Liter, da es ohne diesen Zusatz nicht ging. Andererseits wurden

2350 g essigsaures Natron gelöst und auf 15 l B gestellt. Dies entspricht 17,3 Molek., so daß die zum Neutralisieren nötige Menge sehr knapp bemessen ist.

Wahrscheinlich war das Nitrit alkalihaltig, so daß es 2—3 Molek. Salzsäure noch abstumpfte, sonst wäre die verwendete Acetatmenge zu wenig. Die Lösungen A + B zusammen betrugen somit 45 + 15 = 60 l mit einem Nitranilingehalte von 16,67 g pro Liter und einem Dextringehalt von 12,5 g.

Die Terrinen-Standflotte wurde nun ohne Wasserzusatz bereitet aus
15 l Lösung A,
5 l Lösung B und hierzu noch die Lösung von
250 g Dextrin in 1 l Wasser, so daß das Volumen der Standflotte
21,125 l betrug.

Wie man sieht, ergab sich die Notwendigkeit, auch hier höher zu gehen, da ein Volumen von 15—16 l zum flotten Passieren, wie es hier notwendig ist, trotzdem Dr. W. über ein sehr gut geschultes Personal verfügte, zu wenig war. Das Nachbessern erfolgte mit je $^3/_4$ l Lösung A und $^1/_4$ l Lösung B, zusammen 1 l, und für jede Partie von 100 Pfd. wurde eine frische Standflotte bereitet.

Die Kritik der Konzentrationen ergibt hier folgendes.

Die Anfangs-Konzentrationen sind: $n_0 = c_0 = 15{,}95 = 16$ g Nitranilin, also reichlich. n_4 ist je nach der Intensität des Ausschleuderns 8,6—9,2, so daß wir 9 nehmen, $V_2 = 21$, $s = 1$, $\varphi = \frac{20}{21} = 0{,}9524$, $\varphi^{50} = 0{,}08$.

$n_x = 16 + 9 - \frac{9}{21} = 24{,}6$ wäre nötig für konstante Stärke, da wir aber nur 16,7 g haben, wird die Konzentration sinken auf $16{,}7 + 0{,}4 - 9 = 8{,}1$ g.

$$c_{50} = 16 \,.\, 0{,}08 + (16{,}7 - 9 \,.\, 0{,}952) \,.\, 0{,}92 = 8{,}73.$$

Das Bad geht also fast auf die halbe Stärke, bleibt aber immer noch stärker wie bei IIa-Rot, so daß man hier nicht ökonomisch arbeitet.

Der Dextringehalt der Standflotte $= V_2\, d_0$ besteht aus der in 15 l, dem dritten Teil des Ansatzes A enthaltenen Menge von $\frac{750}{3} = 250$ g, vermehrt um die nochmals zugesetzten 250 g, also 500 g in 21 l, und daher $d_0 = \frac{500}{21}$ g $=$ $= 24$ g pro Liter, also unnötig viel ($P = 384$ anstatt ca. 270); dagegen sinkt er zu tief, anstatt zu steigen: $d_{50} = d_0 \,.\, \varphi^{50} + \Delta\,(1 - \varphi^{50})$, $\Delta = \frac{750}{60} = 12{,}5$ g und $d_{50} = 24 \,.\, 0{,}08 + 12{,}5 \,.\, 0{,}92 = 13{,}4$ anstatt 30 bis 31 g.

Das Bad gibt auch keine ganz egalen Partien.

17. Verfahren für Nitranilinrot auf Garn von L. Cassella & Co. (in England empfohlen).

Dieses Rezept dürfte älteren Datums sein, da es noch die Diazotierung mit Eis empfiehlt.

Grundierung: 145 g Beta-Naphthol gelöst mit
120 g Natronlauge von 77° Twaddle = 40° Bé., dazu
100 g Tonerdenatronlösung von 42° Tw.,
500 g Türkischrotöl und
2000 g Tragantwasser (wie stark?), eingestellt auf
10 l, also 14,5 g Naphthol im Liter, eine sehr helle Farbe.

Die reichlichen Zusätze von Öl, Tonerdenatron und Tragant zur Grundierung zeugen wieder von dem Bestreben, den vorhandenen Fehlern durch Verbesserung der Grundierung zu begegnen.

Dagegen ist die zugehörige Entwicklungsbrühe — nur 2 g Nitranilin im Liter — abnorm schwach, indem

21 g Nitranilin (0,15 Molek.) mit
100 g Wasser und
65 g Salzsäure von 34° Tw. = 21° Bé. (= 0,6 Molek.) gelöst, gekühlt, mit
500 g Eis und
500 g Eiswasser gemischt, durch Zusatz von
79 ccm einer Nitritlösung von 140 g im Liter, also 11 g Nitrit (= 0,155 Molek.) diazotiert, 15—20 Min. gerührt und dann auf

10 l verdünnt werden sollen. Vor Gebrauch setzt man hinzu
200 g essigsaures Natron (1,5 Molek., also gut 1 Molek. Überschuß).

Da mir nähere Details über die Arbeitsweise nicht bekannt wurden, sehe ich von einer weiteren Kritik ab.

18. Ein neueres Verfahren für Nitranilinrot auf Garn von L. Cassella & Co.,

welches sich in der ganzen Arbeitsweise schon der Wojcikschen Methode nähert, ist das folgende. Für 10 Pfd. Garn:

Grundierung aus 90 g Beta-Naphthol + 10 g Nuanciersalz auf 5 l gestellt.

Entwicklungsbrühe aus 85 g Nitranilin C = 0,6 Molek.,
200 g Salzsäure = ca. 2 Molek.,
52 g Nitrit = 0,7 Molek.

gelöst und diazotiert ohne Eis nach der von Dr. Wojcik angewendeten Methode und neutralisiert mit 180 g essigsaurem Natron (= 1,3 Molek.). Die Lösung soll auf 7,5—8 l eingestellt werden, was 10—11 g Nitranilin im Liter entspricht.

Bald darauf hatte ich Gelegenheit, ein ausführliches Rezept dieser Firma, welches sich nicht nur auf die Wojciksche Methode, sondern auch auf die dortige Einrichtung stützt, indem die Dimensionen der Terrinen und der bereits gelegentlich der Trocknerei besprochenen Gehäuse der rotierenden Haspeln ganz genau angegeben waren, zu finden.

Dasselbe bildet den Inhalt des Zirkulars No. 1780 vom Januar 1897 und empfiehlt Abkochen der Garne mit 2 % Ätznatron sowie Trocknen vor dem Beizen; für 100 Pfd. Garn gelten folgende Ansätze:

Grundierung: 900 g Beta-Naphthol und
104 g Nuanciersalz (entsprechend 53 g Naphthol) werden mit
1050 ccm Natronlauge von 37° Bé. angerührt, mit
1500 ccm kochendem Wasser gelöst, noch
1250 ccm kaltes Wasser zugesetzt und mit der Lösung von
2550 g Rizinus-Natronseife (Vorschrift siehe vorn „Grundierung“ S. 72) in
12 l Wasser gemischt, sodann eingestellt auf

55 l, entsprechend einem Gehalt von 17,3 g Naphthol pro Liter.

Das Garn soll mit 10 l Standflotte und $^3/_4$ l Nachbesserung zweipfündig auf der Terrine gebeizt, geschleudert und getrocknet werden. Die Dunkelheit entspricht einer um $^2/_{11}$ bis $^3/_{11}$ abgeschwächten Farbe.

Die Diazotierung erfolgt nach Verhältnissen, die den von Dr. Wojcik angewendeten ziemlich genau entsprechen, wenn man den ersten Ansatz um ca. $^1/_{11}$ vergrößert.

840 g Nitranilin C = 6 Molek. werden mit
6,5 l kochendem Wasser und
2 l Salzsäure von 20° Bé. = 20,4 Molek. gelöst, mit
15 l kaltem Wasser verdünnt, über Nacht abgekühlt, dann nächsten Tag mit
520 g Nitrit (bei reinem Produkt wäre dies 7,5 Molek., so daß offenbar eine Nitritsorte von ca. 80 % vorausgesetzt ist) gelöst, in
3 l Wasser diazotiert, worauf die erhaltene Lösung auf ein Volumen von
43 l eingestellt wird = Lösung A. Dann werden
1800 g essigsaures Natron = 13,3 Molek. in Wasser gelöst und eingestellt auf
12 l = Lösung B. (Im Zirkular sind 12 l Wasser vorgeschrieben.)

Es ist zu bemerken, daß auch hier die Acetatmenge mit Rücksicht auf den Säure-Überschuß sehr knapp bemessen und nur bei einem alkalihaltigen Nitrit ausreichend ist.

Wenn wir die Lösungen A und B mischen würden, erhielten wir ebenso wie bei der Grundierung 55 l Diazolösung mit 15,27 g Nitranilin pro Liter.

Daß dies aber nicht so sein kann, werden wir sofort sehen.

Die Standflotte für die Terrine soll genau nach den Wojcikschen Verhältnissen, jedoch ohne Dextrinlösung und ohne Eis bereitet werden.

6400 ccm Lösung A,
1600 ccm Lösung B und außerdem
5000 ccm kaltes Wasser

somit im ganzen nur 13 l, was zum Hantieren selbst bei sehr geschickten und geübten Arbeitern zu wenig ist und für Versuche mit Leuten, die das Passieren nicht gewöhnt sind, überhaupt nur unbrauchbares Garn gibt.

Nach je 2 Pfd. Garn soll man nachbessern mit 800 ccm Lösung A + 200 ccm Lösung B, also zusammen 1 l.

Wir brauchen daher von der Lösung A 4 mal so viel wie von B, und zwar:
von A 6,4 l für die Terrine und 49 × 0,8 l Nachbesserung, somit 45,6 l, und
von B 1,6 l für die Terrine und 49 × 0,2 l Nachbesserung, somit 11,4 l.

Wie ersichtlich, haben wir von B genug, nämlich 12 l; dagegen fehlt uns Lösung A, da wir dieselbe laut Vorschrift auf 43 l gestellt haben, während es als vierfaches Volumen von B 48 l sein müßten.

Wenn sich diese Angabe nur in einem einzigen Zirkular befunden hätte, könnte man es für einen Druckfehler halten, der übersehen wurde, aber da man mit dem angegebenen Ansatz für 100 Pfd. Garn nicht ausreicht, indem von B ein halber Liter übrig bleibt, während bei A 2,6 l fehlen, mußte dieser Fehler doch sofort auffallen, wenn ein Techniker nach der Vorschrift wirklich einmal das angegebene Quantum von 100 Pfd. Garn zu färben versucht hätte. Ebenso mußte es auch den Färbern auffallen, wenn sie aufmerksam arbeiteten.

Und nun ist das merkwürdigste, daß der Fehler unverändert in ein späteres Zirkular über Nitrazol überging und erst nach 2 Jahren aus den Zirkularen verschwand. Es ist dies auch wieder ein Beweis, wie urteilslos viele

Färber und Fabrikanten solche Rezepte annehmen und wie wenig sie darüber unterrichtet sind, ob ihre Leute auch wirklich nach den gegebenen Vorschriften arbeiten können.

Stellen wir jedoch das Volumen richtig, d. h. A auf 48 l, so sinkt die Stärke der gemischten Diazolösung auf 14 g pro Liter.

Hier müssen wir uns nun eingehend mit den Konzentrationsverhältnissen beschäftigen, nachdem dieses Verfahren an vielen Orten versucht wurde und die Resultate meist sehr ungünstige waren, was man auf Grund der Rechnung schon im voraus sagen und sich Zeit, Geld und Arbeit sparen konnte.

Wir haben je nach dem Schleudern $n_4 = 8{,}3$ bis $9{,}3$ und können als Mittel 8,8 nehmen.

$$n_6 = c_0 = 8{,}6,\quad s = 1,\quad V_2 = 13,\quad \varphi = \frac{12}{13} = 0{,}923.$$

$n_x = 8{,}6 + \frac{8{,}8}{1} - \frac{8{,}8}{13} = \mathbf{16{,}7}$, wogegen wir nur 14 g haben; die Konzentration muß daher sinken bis zum Grenzwert 5,9 g, welchen Wert wir bei c_{50} schon fast erreicht haben: $\varphi^{50} = 0{,}0182$.

$$c_{50} = 8{,}6 \,.\, 0{,}0182 + (14 - 8{,}8 \,.\, 0{,}923) \,.\, 0{,}982 = \mathbf{5{,}95}.$$

Die Brühe würde demnach, um brauchbar zu sein, eine von 30 auf 43 g steigende Dextrindosierung erfordern und bietet jedenfalls nicht das, was man von einer erprobten und sicheren Arbeitsmethode verlangen kann.

Erst gegen Ende des Jahres 1899 erschien ein Zirkular No. 2069, welches ein

19. Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Nitranilinrot von L. Cassella & Co.

brachte. Dasselbe behandelt das gegenseitige Verhältnis zwischen Nitranilin und Nitrazol. Wir werden bei Besprechung des letzteren nochmals darauf zurückkommen.

Zur Erzielung von möglichst blaustichigem Rot wird einerseits der Zusatz von Nuanciersalz zum Naphthol, und zwar $^1/_{10}$ davon, andererseits die Neutralisation mit essigsaurem Natron allein empfohlen, während für gelbstichiges Rot Beta-Naphthol allein genügt und zum Neutralisieren entweder ein Gemisch von Natronlauge und Acetat oder Lauge allein verwendet werden kann, wodurch man außerdem eine wesentlich bessere Haltbarkeit der Diazolösungen erreicht, eine Erfahrung, die man beim Arbeiten mit Azophor und Nitrazol gemacht hat.

Das Garn soll mit 2 % Ätznatron 3 Std. offen ausgekocht, gut gewaschen und getrocknet werden, wie dies schon im vorigen Zirkular angegeben war.

Die Grundierung für 100 Pfd. besteht

bei Gelbstichrot	aus	bei Blaustichrot
1000 g	Beta-Naphthol	1000 g
—	Nuanciersalz (Cassella)	110 g
	angerührt mit	
1000 g	Natronlauge von 40° Bé.	1110 g
	dann übergossen mit	
1650 ccm	kochendem Wasser	1650 ccm
	und vermischt mit	
1375 ccm	kaltem Wasser	1375 ccm.

Andererseits löst man in jedem Falle

2500 g Rizinus-Natronseife, nach der im Kapitel „Grundierung“ S. 72 gegebenen Vorschrift bereitet, in

10 l kochendem Wasser,

mischt die Seifenlösung dann mit der entsprechenden Naphthollösung und verdünnt das Ganze auf 50 l.

Als Gefäß zum Grundieren wird eine Terrine empfohlen, die sich in Form und Größe den von mir eingeführten Terrinen mit exzentrischem Sumpfe sehr nähert und nur durch gedrechselte Füße und ein Ablaßventil davon unterscheidet.

Gearbeitet wird mit 12 l warmer Standflotte und $^3/_4$ l Nachbesserung pro 2 Pfd., wobei jedoch nach erfolgter Passage von 100 Pfd. ein nochmaliges Durchnehmen empfohlen wird, ehe man das Garn, in Tücher eingewickelt, 10 Min. lang schleudert.

Zum Trocknen werden wieder die schon besprochenen Kästen empfohlen.

Zu bemerken ist, daß die beiden Grundierungen verschieden stark sind, indem die erste für gelbstichiges Rot nur 20 g Naphthol pro Liter enthält, während die für Blaustich einer Stärke von 21,2 g entspricht. Bei der Dosierung der Entwicklungsbrühe wird jedoch auf diesen Unterschied nicht hingewiesen. Bei der Herstellung der Diazolösung sind gewissermaßen die Methoden von Dr. Wojcik und Römer kombiniert:

1400 g Paranitranilin C (= 10 Molek.) werden angerührt mit

3700 ccm kochendem Wasser und gelöst durch Zusatz von

3300 ccm Salzsäure von 20° Bé. (= 33,6 Molek.). Die klare, salzsaure Lösung soll man dann unter stetem Rühren in ganz dünnem Strahle zum Zwecke der mikrokristallinischen Ausscheidung in

22 l möglichst kaltes Wasser laufen lassen, und wenn die Temperatur nicht mehr höher wie 14° C. ist, fügt man unter Umrühren auf einmal

800 g Nitrit (= 11,6 Molek. bei chemisch reinem Produkt, 11,1 bei 95 %igem) in

2400 ccm kaltem Wasser gelöst hinzu, rührt dann noch 10 Min. durch und stellt auf

35 l A ein.

Zum Neutralisieren werden nun dreierlei Ansätze empfohlen.

B. Für Gelbstich 960 ccm Natronlauge von 40° Bé. (oder 2400 ccm 22grädige) auf 15 l verdünnt. Diese Alkalimenge entspricht ca. 11 Molek., und da wir in der Diazobrühe 12—13 Molek. freie Säure haben, sättigt sie dieselbe nicht ganz ab.

Für ein blaueres Rot sollen verwendet werden:

860 ccm Natronlauge von 40° Bé. (oder 2150 ccm 22grädiger), was ca. 10 Molek. $NaOH$ entspricht, mit

6640 ccm kaltem Wasser verdünnt auf 7,5 l und gemischt mit der Lösung von

1500 g essigsaurem Natron (= 11 Molek.), gelöst in

7500 ccm Wasser; dies ist ein Fehler, man darf höchstens 6500 ccm Wasser zum Lösen verwenden, da das essigsaure Natron eine Volumenzunahme von 1050 ccm bewirkt und es somit nicht möglich wäre, die Mischung von Lauge und Acetat auf ein Volumen von

15 l einzustellen. (Die Vorschrift ist jedenfalls auch nur berechnet, ohne genau experimentell kontrolliert zu sein.)

Wenn wir 12 Molek. freier Säure haben, so werden 10 davon durch die Lauge neutralisiert und noch weitere 2 Molek. Acetat verbraucht, so daß wir zur Umsetzung der 10 Molek. Diazonitranilin nur 9 Molek. Acetat haben.

Zur Erzielung eines noch stärkeren Blaustiches soll man nur mit Acetat arbeiten, und zwar werden

3000 g essigsaures Natron = ca. 22 Molek. gelöst, nicht, wie angegeben, in 15, sondern nur in 12,9 l Wasser, da man sonst das Volumen von

15 l schon überschreiten würde.

In diesem Falle ist die Acetatmenge eben ausreichend, um sowohl die freie Säure wie auch den Diazokörper zu neutralisieren.

Zum Entwickeln werden Terrinen empfohlen, die noch etwas größer sind als die zum Grundieren benutzten und deren Sumpf ca. 30 l faßt, woraus man schon sieht, daß die gemachten Erfahrungen dazu zwangen, von der gar zu knappen Dosierung mit nur 15 l gleich aufs Doppelte zu gehen, während ich es für richtiger hielt, bei den für Azophorrot gegebenen Rezepten anfangs eine reichlich bemessene Flottenmenge vorzuschreiben und es dann den Färbern in die Hand zu geben, bei genügender Übung ihres Personals allmählich das Volumen der Standflotten bis auf ca. 20 l zu reduzieren. Dieser Weg hat außerdem noch den Vorteil, daß kein Garn dabei verdorben wird, während man im entgegengesetzten Falle, solange man zu wenig Flotte hat, immer sehr unegale Färbungen erhält.

Die Standflotte besteht aus:

12 l möglichst kaltem Wasser,
8400 ccm Lösung A (entsprechend 336 g Nitranilin),
3600 ccm Lösung B (je nach Bedarf eine der drei Mischungen),

24 l Standflotte mit einem Nitranilingehalte von 14 g pro Liter.

Das Garn wird zweipfündig passiert, und zwar zweimal hintereinander, in genau derselben Weise, wie ich es beim Azophorrot eingeführt hatte; dann wird nachgebessert mit

525 ccm Lösung A = 21 g Nitranilin und
225 ccm Lösung B, was zusammen einem Volumen von

750 ccm Nachbesserung, die pro Liter 28 g Nitranilin enthalten würde, entspricht. Wie ersichtlich, stimmt die Entwicklungsbrühe in ihren Konzentrationsverhältnissen nun genau mit meiner Primafarbe überein, so daß, nachdem die Grundierungen noch um $^1/_{11}$ bis $^1/_{20}$ schwächer sind, selbst bei sehr schlechtem Ausschleudern eine Erschöpfung nicht zu befürchten ist.

Wenn 100 Pfd. entwickelt sind, soll man waschen und seifen.

Nachdem man von den 50 l A + B für den Terrinen-Ansatz bereits 12 l verbraucht hat, sind noch 38 l zum Nachbessern übrig, so daß man genug hat, um $49 \times {}^3/_4$ l = ca. 37 l zuzusetzen.

In der Anmerkung findet sich die schon erwähnte Empfehlung eines Dextrinzusatzes von 600 ccm Lösung 1 : 2 zur Terrine = ca. 240 g Dextrin und 3 l zur Lösung A = 1200 g, um die vom Einsaugen der Naphtholbeize durch neue Trockenstöcke verursachten gelben Streifen zu vermeiden!

Außerdem wird empfohlen, beim Arbeiten in warmen Räumen die Terrine durch Zugabe von kleinen Eisstücken kühl zu halten.

Rechnen wir den Dextringehalt auf die gemischte Diazolösung, d. i. 50 l A + B, so beträgt er 24 g pro Liter. Die zum Terrinen-Ansatz verwendeten

Andererseits löst man in jedem Falle

2500 g Rizinus-Natronseife, nach der im Kapitel „Grundierung" S. 72 gegebenen Vorschrift bereitet, in

10 l kochendem Wasser,

mischt die Seifenlösung dann mit der entsprechenden Naphthollösung und verdünnt das Ganze auf 50 l.

Als Gefäß zum Grundieren wird eine Terrine empfohlen, die sich in Form und Größe den von mir eingeführten Terrinen mit exzentrischem Sumpfe sehr nähert und nur durch gedrechselte Füße und ein Ablaßventil davon unterscheidet.

Gearbeitet wird mit 12 l warmer Standflotte und $^3/_4$ l Nachbesserung pro 2 Pfd., wobei jedoch nach erfolgter Passage von 100 Pfd. ein nochmaliges Durchnehmen empfohlen wird, ehe man das Garn, in Tücher eingewickelt, 10 Min. lang schleudert.

Zum Trocknen werden wieder die schon besprochenen Kästen empfohlen.

Zu bemerken ist, daß die beiden Grundierungen verschieden stark sind, indem die erste für gelbstichiges Rot nur 20 g Naphthol pro Liter enthält, während die für Blaustich einer Stärke von 21,2 g entspricht. Bei der Dosierung der Entwicklungsbrühe wird jedoch auf diesen Unterschied nicht hingewiesen. Bei der Herstellung der Diazolösung sind gewissermaßen die Methoden von Dr. Wojcik und Römer kombiniert:

1400 g Paranitranilin C (= 10 Molek.) werden angerührt mit

3700 ccm kochendem Wasser und gelöst durch Zusatz von

3300 ccm Salzsäure von 20° Bé. (= 33,6 Molek.). Die klare, salzsaure Lösung soll man dann unter stetem Rühren in ganz dünnem Strahle zum Zwecke der mikrokristallinischen Ausscheidung in

22 l möglichst kaltes Wasser laufen lassen, und wenn die Temperatur nicht mehr höher wie 14° C. ist, fügt man unter Umrühren auf einmal

800 g Nitrit (= 11,6 Molek. bei chemisch reinem Produkt, 11,1 bei 95 %igem) in

2400 ccm kaltem Wasser gelöst hinzu, rührt dann noch 10 Min. durch und stellt auf

35 l A ein.

Zum Neutralisieren werden nun dreierlei Ansätze empfohlen.

B. Für Gelbstich 960 ccm Natronlauge von 40° Bé. (oder 2400 ccm 22 grädige) auf 15 l verdünnt. Diese Alkalimenge entspricht ca. 11 Molek., und da wir in der Diazobrühe 12—13 Molek. freie Säure haben, sättigt sie dieselbe nicht ganz ab.

Für ein blaueres Rot sollen verwendet werden:

860 ccm Natronlauge von 40° Bé. (oder 2150 ccm 22 grädiger), was ca. 10 Molek. $NaOH$ entspricht, mit

6640 ccm kaltem Wasser verdünnt auf 7,5 l und gemischt mit der Lösung von

1500 g essigsaurem Natron (= 11 Molek.), gelöst in

7500 ccm Wasser; dies ist ein Fehler, man darf höchstens 6500 ccm Wasser zum Lösen verwenden, da das essigsaure Natron eine Volumenzunahme von 1050 ccm bewirkt und es somit nicht möglich wäre, die Mischung von Lauge und Acetat auf ein Volumen von

15 l einzustellen. (Die Vorschrift ist jedenfalls auch nur berechnet, ohne genau experimentell kontrolliert zu sein.)

Wenn wir 12 Molek. freier Säure haben, so werden 10 davon durch die Lauge neutralisiert und noch weitere 2 Molek. Acetat verbraucht, so daß wir zur Umsetzung der 10 Molek. Diazonitranilin nur 9 Molek. Acetat haben.

Zur Erzielung eines noch stärkeren Blaustiches soll man nur mit Acetat arbeiten, und zwar werden

3000 g essigsaures Natron = ca. 22 Molek. gelöst, nicht, wie angegeben, in 15, sondern nur in 12,9 l Wasser, da man sonst das Volumen von

15 l schon überschreiten würde.

In diesem Falle ist die Acetatmenge eben ausreichend, um sowohl die freie Säure wie auch den Diazokörper zu neutralisieren.

Zum Entwickeln werden Terrinen empfohlen, die noch etwas größer sind als die zum Grundieren benutzten und deren Sumpf ca. 30 l faßt, woraus man schon sieht, daß die gemachten Erfahrungen dazu zwangen, von der gar zu knappen Dosierung mit nur 15 l gleich aufs Doppelte zu gehen, während ich es für richtiger hielt, bei den für Azophorrot gegebenen Rezepten anfangs eine reichlich bemessene Flottenmenge vorzuschreiben und es dann den Färbern in die Hand zu geben, bei genügender Übung ihres Personals allmählich das Volumen der Standflotten bis auf ca. 20 l zu reduzieren. Dieser Weg hat außerdem noch den Vorteil, daß kein Garn dabei verdorben wird, während man im entgegengesetzten Falle, solange man zu wenig Flotte hat, immer sehr unegale Färbungen erhält.

Die Standflotte besteht aus:

12 l möglichst kaltem Wasser,
8400 ccm Lösung A (entsprechend 336 g Nitranilin),
3600 ccm Lösung B (je nach Bedarf eine der drei Mischungen),

24 l Standflotte mit einem Nitranilingehalte von 14 g pro Liter.

Das Garn wird zweipfündig passiert, und zwar zweimal hintereinander, in genau derselben Weise, wie ich es beim Azophorrot eingeführt hatte; dann wird nachgebessert mit

525 ccm Lösung A = 21 g Nitranilin und
225 ccm Lösung B, was zusammen einem Volumen von

750 ccm Nachbesserung, die pro Liter 28 g Nitranilin enthalten würde, entspricht. Wie ersichtlich, stimmt die Entwicklungsbrühe in ihren Konzentrationsverhältnissen nun genau mit meiner Primafarbe überein, so daß, nachdem die Grundierungen noch um $^1/_{11}$ bis $^1/_{20}$ schwächer sind, selbst bei sehr schlechtem Ausschleudern eine Erschöpfung nicht zu befürchten ist.

Wenn 100 Pfd. entwickelt sind, soll man waschen und seifen.

Nachdem man von den 50 l A + B für den Terrinen-Ansatz bereits 12 l verbraucht hat, sind noch 38 l zum Nachbessern übrig, so daß man genug hat, um $49 \times {}^3/_4$ l = ca. 37 l zuzusetzen.

In der Anmerkung findet sich die schon erwähnte Empfehlung eines Dextrinzusatzes von 600 ccm Lösung 1 : 2 zur Terrine = ca. 240 g Dextrin und 3 l zur Lösung A = 1200 g, um die vom Einsaugen der Naphtholbeize durch neue Trockenstöcke verursachten gelben Streifen zu vermeiden!

Außerdem wird empfohlen, beim Arbeiten in warmen Räumen die Terrine durch Zugabe von kleinen Eisstücken kühl zu halten.

Rechnen wir den Dextringehalt auf die gemischte Diazolösung, d. i. 50 l A + B, so beträgt er 24 g pro Liter. Die zum Terrinen-Ansatz verwendeten

12 l enthalten somit 288 g und nachdem noch extra 240 g dazu kommen, haben wir in der Standflotte zusammen 528 g oder 22 g Dextrin pro Liter, welche Menge allmählich auf 24 g steigt.

Wie man sieht, ist auch hier noch ein Überschuß gegenüber meinen Verhältnissen, da ja 20 g in diesem Falle reichlich genug wäre. Das ganze Rezept ist wohl der beste Beweis für die Unmöglichkeit, in den früher empfohlenen schwachen Brühen zu arbeiten, und für den Wert der auf meine Theorien basierten Berechnungen.

Das Verfahren wurde nun mit geringen Varianten von den Färbereitechnikern dieser Firma an verschiedenen Orten vorgeführt.

So bestand die Entwicklungsbrühe in einem Falle aus

1400 g Nitranilin (10 Molek.) mit
10 l kochendem Wasser angerührt, mit
2800 g Salzsäure von 22° Bé. = 28 Molek. HCl gelöst, mit
10 l kaltem Wasser verdünnt, bis 14° C. abgekühlt und dann diazotiert mit
780 g Nitrit (= 10,8 Molek. bei 95 %iger Ware), das in
4 l Wasser gelöst, rasch zugesetzt wurde. Nach 10 Min. langem Rühren
3 kg Dextrinlösung 1 : 2 = 1 kg Dextrin zugesetzt und auf
30 l Lösung A eingestellt (46,7 g Nitranilin und 33,3 g Dextrin pro Liter).

Die Lösung B wurde bereitet durch Verdünnen von

950 g Natronlauge, 40grädig = 333 g $NaOH$ (= 8,3 Molek.) auf
20 l B.

Wie ersichtlich, stimmt die Alkalimenge mit der vorhandenen freien Säure ganz gut überein.

Für Blaustich sollte folgender gemischte Ansatz dienen:

850 g Natronlauge, 40grädig (= 300 g = 7,5 Molek. $NaOH$) auf
10 l verdünnt und gemischt mit der Lösung von
1500 g essigsaures Natron = 11 Molek., ebenfalls auf
10 l gestellt, also zusammen
20 l B.

Auch hier stimmt die Menge von 11 + 7,5 = 18,5 Molek. Gesamtalkali gut mit der vorhandenen Menge von 8 Molek. freier Säure und 10 Molek. Diazokörper überein.

Die Terrinen-Standflotte wurde bereitet aus

12 l kaltem Wasser,
7200 ccm Nitranilinlösung A = 336 g Nitranilin und 240 g Dextrin,
4800 ccm Lösung B und noch außerdem
1 l Dextrinlösung 1 : 2 = 400 g Dextrin,
25 l Standflotte mit 13,4 g Nitranilin und 25,6 g Dextrin pro Liter.

Die Nachbesserung erfolgte mit je 450 ccm Lösung A + 300 ccm Lösung B. zusammen 750 ccm mit einem Litergehalt von 28 g Nitranilin und 20 g Dextrin, also von beiden genug.

Der Versuch, die Nuance durch eine Behandlung des geseiften Garnes mit verdünntem Ammoniak noch blaustichiger zu machen, hatte jedoch keinen Erfolg; besser erwies sich die Anwendung einer Grundierung, die doppelt so viel Rotöl enthielt, als der angegebenen Menge Rizinusseife entsprochen hätte.

In dem schönen und instruktiven Buche über das Färben der Baumwolle, welches die Firma L. Cassella & Co. im Jahre 1902 herausgab und

das ebenso wie die ältere Arbeit über Diaminfarben zeigt, mit welcher Gründlichkeit und Sorgfalt der Leiter der Versuchsfärberei dieser Firma, Herr A. Kertesz, sein Gebiet behandelt, ist auch auf pag. 243 ff. das Färben von Nitranilinrot auf Garn beschrieben.

Die Grundierungen für 100 Pfd. sollen nach dieser letzten Angabe auf 60 l eingestellt werden. Bei der Beize für Blaustich sind außerdem die Mengen Nuanciersalz gemäß den inzwischen gemachten Erfahrungen etwas reduziert worden.

Dieselben enthalten also:

	bei Gelbstich	bei Blaustich
Beta-Naphthol	1000 g	1000 g
Nuanciersalz	—	85 „
Natronlauge 40° Bé.	1000 „	1100 „
Rizinus-Natronseife	2500 „	2500 „
Eingestellt auf	60 l	60 l
Naphtholgehalt pro Liter . . .	16,7 g	17,4 g.

Die Laugenmenge in diesen Grundierungen beträgt 8,8 resp. 9,6 Molek. auf 7—7,23 Molek. Naphthol. Das Garn soll mit 15 l Standflotte und 900 ccm Nachbesserung pro 2 Pfd. grundiert und 15—20 Min. lang geschleudert werden.

Die Diazotierung ist genau so wie im Zirkular 2069 vom Jahre 1899 beschrieben, nur wird Lösung A auf 42 l anstatt 35 l gestellt, und auch die Lösungen B, von denen die nur mit Acetat bereitete nicht angeführt ist, sollen auf 18 l verdünnt werden. Gemischt hätten sie also ein Volumen von 60 l und einen Nitranilingehalt von 23,3 g.

Der Terrinen-Ansatz ist auch entsprechend reichlicher gerechnet:

12 l kaltes Wasser,
10 l Lösung A = 233,3 g Nitranilin und
4,333 l Lösung B (eigentlich sollten es nur 4300 ccm sein), somit

26,3 l Standflotte mit 8,9 g Nitranilin pro Liter, was als eine Verschlechterung des Rezeptes anzusehen ist.

Die Nachbesserung besteht aus 630 ccm A + 270 ccm B, zusammen 900 ccm einer Diazolösung von 23,3 g Nitranilin im Liter, so daß jedesmal wieder 21 g Nitranilin nachgebessert werden, was zur Erhaltung der Stärke des Bades genügt. Den angegebenen Grundierungen entspricht für 50—60 %iges Schleudern, $n_4 = 8{,}1$ bis 9,8 und $n_x = 17{,}6$ resp. 19,4 oder aber für $n_x = 23{,}3$ die Grenzwerte für $n_6 = 14{,}6$ resp. 12,8 g, so daß die Konzentration des Bades sogar unnötigerweise steigt. Man braucht hierfür 44,1 l Diazolösung, so daß man nach Verwendung von 14,3 l für die Standflotte noch ca. 1,5 l übrig behält, also ganz sicher auskommt.

Von einem Dextrinzusatze ist zwar nichts erwähnt, doch scheint dies mehr aus Zweckmäßigkeitsgründen geschehen zu sein und bei der praktischen Ausführung nicht zu unterbleiben. Derselbe müßte in der Terrine anfangs 29 bis 30 g pro Liter betragen und kann allmählich auf 20 g sinken, so daß in der Nachbesserung 20 g pro Liter (1200 g im Ansatz A) genügen. Der Standflotte müßten also separat 500 g Dextrin zugesetzt werden.

Zur Beseitigung der Stockstreifen wird nun auch das von mir bereits 7 Jahre vorher angewendete Imprägnieren der neuen Stöcke mit Grundierbrühe empfohlen.

Der Umstand, daß bei der Bereitung der Standflotte von Lösung B um 33 ccm mehr genommen werden sollen, scheint mir noch erwähnenswert. Es wurde nämlich vielfach, und auch von mir, die Beobachtung gemacht, daß das erste und zweite Kilo Garn beim Entwickeln nicht so schön satt und blaustichig wird wie die folgenden Mengen, was dadurch zu erklären ist, daß durch das aus der Grundierung stammende Alkali eine weitergehende Neutralisation der Diazolösung stattfindet, welche bei den ersten Pfunden noch nicht eingetreten ist. Um diesen Übelstand zu beheben, hat man in manchen Färbereien versucht, zur Standflotte etwas verdünnte Natronlauge zuzusetzen; den gleichen Erfolg dürfte man auch haben, wenn man beim Ansatz etwas mehr von der laugenhaltigen Lösung B anwendet.

20. Diazotierung mit Salzen als Kältemischung von L. Cassella & Co.

Diese schöne und interessante Methode zum Diazotieren ohne Eis beruht auf der Anwendung von Salzen, die sich unter Abkühlung lösen:

1400 g Nitranilin werden wieder mit
3700 ccm kochendem Wasser und
3300 g Salzsäure von 20° Bé. gelöst, mit
15 l kaltem Wasser von 10° C. verdünnt, wobei die Mischung 20° C. hat,
5300 g kristallisiertes Glaubersalz darin gelöst, wodurch sie sich auf 12° C. abkühlt.
700 g Nitrit in
9,4 l Wasser von 12° C. gelöst, werden dann hinzugefügt wobei die Schlußtemperatur 14° C. ist, während dieselbe ohne den Glaubersalzzusatz bis auf 25° C. steigen würde. Unter den verschiedenen Salzen soll Chlorkalium die haltbarsten Diazolösungen liefern.

21. Amerikanisches Verfahren zum Färben von Nitranilinrot auf Garn.

Die Grundierung besteht aus: 25 Teilen Beta-Naphthol,
70 Teilen kaustische Soda von 22° Bé.,
50 Teilen Türkischrotöl

das Ganze eingestellt auf 1000 Teile.

Das Garn soll mit der 180° F. warmen Beize gut durchtränkt werden, dann so ausgequetscht, daß es 120 % vom Gewicht an Flüssigkeit enthält (was also ein sehr schlechtes Entwässern bedeutet).

Nach dem Trocknen und Abkühlen wird es entwickelt, und zwar auf der Wanne, welche pro Liter 10 g diazotiertes Nitranilin enthält. Damit man das Garn hierbei ganz eintauchen kann, benutzt man dazu gebogene Stöcke, welche dieselbe Form haben, wie die jetzt für Schwefelfarben allgemein eingeführten gebogenen Röhren. Wer der erste Erfinder dieser Stöcke war, weiß ich nicht, aber da dieses Rezept aus einer Zeit stammt, wo man von den Schwefelfarben noch nicht viel wußte, dürfte die Idee wahrscheinlich amerikanischen Ursprunges sein.

Nach dem Entwickeln soll das Garn 20 Min. liegen bleiben, dann kalt gewaschen und mit 4 Unzen Seife pro Gallone Wasser bei 180° F. geseift werden, worauf man es im warmen Wasser rein auswäscht.

Das Verfahren ist insofern interessant, als es wieder einen Versuch zeigt, das Entwickeln auf der Wanne vorzunehmen. Wie das so gefärbte Garn in bezug auf Egalität und Reibechtheit beschaffen ist, weiß ich nicht und auch darüber konnte ich nichts erfahren, was man mit der übrig bleibenden Wanne voll Diazonitranilinlösung weiter anfängt, wenn man mit der Partie fertig ist.

22. Nitranilinrot-Verfahren von A. Poirrier in St. Denis.

Die Grundierung soll enthalten: 20—25 g Beta-Naphthol,
20 g Natronlauge von 40° Bé.,
40 g Türkischrotöl pro
1 l.

Das Garn wird in bekannter Weise gebeizt und getrocknet.

Die Diazotierung wird in folgender Weise ausgeführt:

1440 g Nitranilin in Pulver werden in einer Kugelmühle angerieben mit
780 g Nitrit und 5 l Wasser, dann in der Mischung von
5 l Salzsäure von 20° Bé. mit 5 l Wasser und 5 kg Eis in 15 Min. gelöst, hierauf verdünnt mit
100 l Wasser und 100 kg Eis und nach einer weiteren Viertelstunde mit
4500 g Schlämmkreide, die mit 6 l Wasser angerührt ist, neutralisiert.

Das grundierte Garn soll man auf der Entwicklungsbrühe 20 Sek. lang umziehen. Wenn es sich hierbei nicht entwickeln will, ist noch essigsaures Natron zuzugeben. Schließlich wird gewaschen und geseift mit 2 g Seife und 1 g Soda pro Liter.

Da das Verfahren anscheinend sehr wenig ausgearbeitet ist und meines Wissens auch nirgends Eingang gefunden hat, können wir uns auf eine kurze Kritik beschränken.

Auf 10,3 Molek. Nitranilin hätten wir 11,3 Molek. Nitrit (chemisch rein) = 10 Molek., 90 %ig und ca. 50 Molek. Salzsäure, also einen großen Säure-Überschuß, von dem noch 30 Molek. frei bleiben und durch die 45 Molek. Kalziumkarbonat abzustumpfen sind, wobei allerdings der weitere Zusatz von Acetat auch noch nötig sein dürfte. Der Nitranilingehalt der fertigen Lösung beträgt ca. 6,2 g, ist also für ein Entwicklungsbad schon sehr schwach.

23. Vorschriften der Clayton Co., Clayton bei Manchester.

In einer Broschüre dieser Firma über die Anwendungen von Nitranilinrot wurden zuerst für Garn folgende Rezepte gegeben.

Die Grundierung besteht aus: 10 kg Beta-Naphthol, gelöst in
20 l Natronlauge von 22° Bé. und
100 l kochendem Wasser, dazu noch
30 kg Natrontürkischrotöl (50 %ig),

worauf man mit kaltem Wasser auf 400—700 l verdünnt, was einen Naphtholgehalt von 25—14 g pro Liter entspricht. Das Garn soll bei 40—65° C. getrocknet werden.

Für die Herstellung der Diazolösung werden 2 Methoden empfohlen, mit und ohne Verwendung von Eis.

Diazotierung mit Eis: In einem Holz- oder Emaillegefäß von 200 l Inhalt wird die Mischung von

10 kg Paranitranilin (ca. 72,4 Molek.) und
20 l Wasser mittelst Dampfrohr gekocht, dann nach Entfernung des Rohres durch Zusatz von
20 l Salzsäure, 22grädig (ca. 230 Molek.), gelöst, worauf man unter stetem Rühren zur Abkühlung bis auf 0° zugibt:
30 kg zerkleinertes Eis, und sodann die Lösung von
5375 g Nitrit (= 74 Molek. bei 95%iger Ware) in
15 l kaltem Wasser rasch und auf einmal zugegossen wird; hierauf soll man noch 15 Min. gut durchrühren. Dabei muß die Lösung klar werden, auch soll Jodkaliumstärkepapier schon einen geringen Nitritüberschuß anzeigen, andernfalls müßte noch etwas Nitrit zugegeben werden.

Die Lösung soll hierauf nötigenfalls von vorhandenen Trübungen abfiltriert und auf 300 l eingestellt werden. Diese „Normal-Diazolösung“ enthält also noch ca. 85 Molek. freier Säure und hat 33,3 g Nitranilin im Liter.

Um ohne Eis zu arbeiten, rührt man zunächst
10 kg Paranitranilin-Pulver mit
20 l Wasser gut durch, bis eine homogene Paste entstanden ist, worauf man
20 l Salzsäure 22grädig zusetzt und noch 15 Min. gut durchrührt, dann werden
60 l kaltes Wasser zugegeben und nun rasch die Lösung von
5500 g Nitrit (ca. 76 Molek., also etwas mehr) in
15 l kaltem Wasser beigefügt, worauf man abermals 15—20 Min. rührt.

Nach vollendeter Diazotierung wird auch wieder filtriert und auf 300 l gestellt. Das Verfahren weicht insofern von den gebräuchlichen Methoden ab, als hier nicht eine Nitritpaste, sondern eine Emulsion von Nitranilin in verdünnter Salzsäure hergestellt und diazotiert wird. Ob dies praktisch vorteilhafter ist, erscheint mir fraglich, nachdem ich das Verfahren nirgends in dieser Form in Anwendung gefunden habe; es erinnert übrigens auch an die S. 165 No. 10 beschriebene Methode zum Diazotieren ohne Eis nach M. v. Gallois.

Als Entwicklungsbad wird zunächst für Stückware empfohlen:
300 l der obigen Normal-Diazolösung, verdünnt mit
960 l kaltem Wasser und neutralisiert mit der auf 60 l gestellten Lösung von
18 kg essigsaurem Natron = 132 Molek. und
3 kg Solvaysoda = 28 Molek.; da aber die Soda ein zweiwertiges Alkali ist, müssen wir deren Äquivalente in Rechnung setzen und haben somit 132 + 56 = 188 Äquiv., so daß nach Neutralisation der freien Säure und Umsetzung mit dem Diazokörper noch ein Überschuß von ca. 30 Molek. Acetat bleibt.

Das Gesamtvolumen wäre dann 1320 l mit 7,6 g Nitranilin pro Liter, was für ein Färbebad entschieden zu schwach ist.

Was speziell die Behandlung von Garnen betrifft, so empfiehlt die Vorschrift: dieselben nach dem Grundieren zwischen Walzen egal auszuquetschen, am rotierenden Haspel bei 60° C. rasch zu trocknen und in einem Bade zu entwickeln, das für feine Garne stärker sein soll als für grobe.

Von einer Übereinstimmung mit der Stärke der Grundierung ist nichts erwähnt, nur allgemein wird als Entwicklungsansatz für Garn empfohlen, auf

50 l Normal-Diazolösung = 1667 g Nitranilin
300 l kaltes Wasser zuzusetzen. Von der Acetatlösung wird hierbei zwar nichts erwähnt, doch ist es zweifellos, daß man auch noch
10 l Acetatlösung zum Neutralisieren braucht, so daß man
360 l Flotte mit 4,6 g Nitranilin pro Liter erhält.

Das Entwicklungsbad ist also schon sehr schwach.

Jeder Strang soll für sich vorsichtig entwickelt und das Bad mit so viel frischer Lösung ergänzt werden, wie das Garn entzogen hat. Wenn auch diese Angaben sehr unbestimmt sind, so ist doch zu ersehen, daß die Nachbesserung nicht stärker ist als die Standflotte.

Das Garn soll dann sofort gewaschen und mit 2,5 g Seife pro Liter bei 65° C. geseift werden.

Nachdem sich das Verfahren, wie begreiflich, in der Praxis nicht bewährte, erschien später ein verbessertes Verfahren, welches aber den großen Fehler hatte, daß die Mengen alle nur in englischen Maßen und Gewichten angegeben waren, was erst eine Umrechnung erforderlich machte, um es mit anderen Vorschriften vergleichen und anwenden zu können.

24. Verbessertes Verfahren der Clayton Co. für gewöhnliche Garne.

100 Pfd. Garn abkochen mit 6 Pfd. Natronlauge von 50° Tw. = 29° Bé. 3—4 Std., dann waschen und trocknen.

Für die Grundierung bringt die Firma ein Präparat unter dem Namen: „Naphtholgrundierung P der Clayton Co.“ in den Handel, das offenbar schon Naphtholnatrium und Öl enthält und nur nach Vorschrift mit kaltem Wasser zu verdünnen ist, so daß wir aus den Rezepten über die Stärke der Grundierung keine Daten erhalten.

Man soll 2 Gall. davon = 9 l mit 8 Gall. Wasser auf 10 Gall. = 45 l stellen und davon 3 Gall. = 13,5 l als Standflotte in die Terrine geben, wo das Garn zweipfündig passiert und hierauf in getränkten Tüchern 5 Min. lang geschleudert wird. Die Schleuderbrühe soll aufgefangen werden, das Garn auf eingeriebenen Stöcken zum Trocknen kommen.

Die Bereitung der Entwicklungsbrühe erfolgt ohne Eis nach der zweiten Art.

2 Ibs. = 900 g Nitranilin XF werden mit
$^1/_2$ Gall. = 2250 ccm kaltem Wasser gut verrührt, dazu kommen
$^2/_5$ Gall. = 1800 ccm Salzsäure von 35° Tw. = 21,5° Bé. und nach 5 Min. Rühren
1 Gall. = 4,5 l kaltes Wasser, dann wird die Lösung von
1 Ibs. 2 Unz. = 510 g Nitrit in
$^1/_2$ Gall. = 2250 ccm Wasser rasch zugesetzt, 10 Min. gerührt und endlich auf
6 Gall. = 27 l Lösung A gestellt. Diese Standard-Diazolösung hat wieder 33,3 g Nitranilin pro Liter und erfordert zum Neutralisieren
3 Ibs. 10 Unz. = 1630 g essigsaures Natron und
10 Unz. Soda kalziniert = 280 g, beides zusammen gelöst auf
1,5 Gall. = 6750 ccm Acetatlösung B.

Das Gemisch von 4 l A und 1 l B enthält somit 27 g Nitranilin pro Liter.

Der Terrinen-Ansatz zum Entwickeln besteht aus:

$^1/_2$ Gall. Standard-Diazolösung A = 75 g Nitranilin, verdünnt mit
2,5 Gall. Wasser und neutralisiert mit
1 Pint Acetatlösung B = 560 ccm.

3,125 Gall. = 14 l mit 5,35 g Nitranilin pro Liter.

Das grundierte Garn soll zweipfündig $^1/_2$ Min. lang passiert und abgewunden werden, dann nach 5—10 Min. Liegen zum Waschen kommen.

Die Nachbesserung für je 2 Pfd. besteht aus:

1 Pint Diazolösung A = 560 ccm und
$^1/_4$ Pint Acetatlösung B = 140 ccm,

somit zusammen 700 ccm mit einem Gehalte von 19 g Nitranilin.

Nachdem wir in Summe 27 + 6,75 = 33,75 l A + B hatten und davon für die Terrine bereits 2,8 l verbraucht sind, bleiben uns zum Nachbessern nur knapp 31 l übrig, womit wir nur 44mal (nicht 45mal) je 700 ccm zugeben können, so daß bei 88 Pfd. Garn der Vorrat erschöpft ist. Nach der Vorschrift soll man 45 kg unter Nachbesserung passieren und dann die letzten 5 kg weiter ohne Ergänzung entwickeln, wobei das Volumen auf ca. 9,5 l sinken und dessen Konzentration bis auf 5 g = $^1/_2$ % Nitranilin herabgehen soll.

Praktisch sei der Verbrauch 2 % Naphthol und 1,54—2 % Nitranilin.

Da wir die Stärke der Grundierung nicht genau kennen, läßt sich über die Konzentrationsverhältnisse auch eine exakte Berechnung nicht anstellen.

Anscheinend handelt es sich um keine besonders satte Farbe, so daß wir $n_4 = 9$ setzen können und erhalten dann: $V_2 = 14$, $s = 0,7$, $n_6 = 5,4$.

$$n_x = 5,4 + \frac{9}{0,7} - \frac{9}{14} = 17,7 \text{ g}.$$

Da wir aber $n_x = 27$ g haben, wird n_6 steigen bis auf 14,7 g.

Nehmen wir $n_4 = 12$, so kann die Farbe schon ziemlich satt sein; dann wäre $n_x = 5,4 + \frac{12}{0,7} - \frac{12}{14} = 21,6$ g und für $n_x = 27$ wird $n_6 = 10,8$ g.

Die Stärke des Entwicklungsbades steigt also aufs Doppelte bis 3fache, was eine Verschwendung wäre, wenn das Bad anfangs stark genug war.

Was nun die Entwicklung von 5—6 kg ohne Ergänzung betrifft, so müßten wir dafür die Formel $c_n = c_0 - \frac{\lambda}{s} \cdot \log.\ \text{nat.}\ \frac{V_2}{V_2 - n \cdot s}$ (siehe zweiter Teil des Buches) benutzen, wobei für λ der Wert von n_4 zu setzen ist.

Nehmen wir für eine satte Farbe $c_0 = 11$, $\lambda = 12$, $s = 0,7$, $\frac{\lambda}{s} = 17$, so wird $c_6 = 11 - 17 \cdot \log.\ \text{nat.}\ \frac{14}{14 - 4,2}$ $\left(\text{oder fast } \frac{14}{10}\right)$. $c_6 = 11 - 4,9 = 6,1$ g.

Die Konzentration sinkt also fast wieder auf die ursprüngliche Menge.

Ob man in einer so knappen Standflotte von 14 bis 10 l noch ordentlich manipulieren kann, ist fraglich, man müßte nötigenfalls 1pfündig passieren.

Besonderer Wert wird auf das Färben mercerisierter Garne gelegt, indem durch eine beigefügte Kalkulation zu beweisen gesucht wird, daß man hierbei trotz des Laugenverbrauches zum Mercerisieren noch um $^1/_5$ billiger arbeitet.

Das Garn soll mit einer 30grädigen Lauge mercerisiert, gewaschen und geschleudert werden, worauf es noch feucht zum Grundieren kommt. Nach Angabe der Clayton Co. soll man hierbei nur 1 % Naphthol und 1,33 % Nitranilin brauchen. Die weitere Behauptung, daß mercerisiertes Garn die Naphtholbeize ausziehe, habe weder ich bei Versuchen mit normal mercerisierten Garnen bestätigt gefunden, noch konnten bekannte, tüchtige Färber beim Färben von mercerisierten Garnen eine diesbezügliche Beobachtung machen.[1])

Für 150 Pfd. mercerisiertes Garn soll man bereiten als Grundierungs-Standflotte:

1/4 Gall. = 1125 ccm Grundierung PN, verdünnt mit
2,25 Gall. = 10,125 l Wasser auf das (10fache) Volumen von
2,5 Gall. = 11,25 l, oder nach einer anderen Vorschrift auch
1250 ccm Grundierung PN mit 11250 ccm Wasser auf 12,5 l, was ebenfalls einer Verdünnung auf den zehnten Teil entspricht. Man soll nun das geschleuderte Garn zweipfündig passieren und jedesmal 2,75 Unz. resp. 85 ccm von der starken Grundierung PN zugeben.

Der oben angegebene Entwicklungsansatz A aus 900 g Nitranilin soll jetzt für 100 Pfd. Garn genügen und nur die Acetatlösung soll anstatt auf 1,5 hier auf 6 Gall. eingestellt werden, so daß man gleiche Mengen A und B zu mischen hat. Die Standflotte ist zu bereiten aus:

1/2 Gall. Lösung A,
1/2 Gall. Lösung B und
2,5 Gall. Wasser,
3,5 Gall. = ca. 16 l à 4,7 g Nitranilin.

Die Nachbesserung für 2 Pfd. besteht aus 12 Unz. Lösung A + 12 Unz. Lösung B, zusammen ca. 770 ccm, enthaltend 12,8 g Nitranilin.

Da das Volumen der gemischten Diazolösung 12 Gall. = 54 l beträgt, wovon 1 Gall. für die Standflotte verbraucht ist, gestatten die übrigen 11 Gall. = 49,5 l ein 64maliges Nachbessern für 130 Pfd.

In einer zweiten Vorschrift wird für 150 Pfd. Garn folgender Ansatz gegeben:

1 kg Nitranilin FX,
2,5 l kaltes Wasser,
2 l Salzsäure, 35 %ig,
5 l kaltes Wasser,
562 g Nitrit in
2,5 l kaltem Wasser gelöst, gibt nach dem Einstellen
30 l Lösung A.

Ferner werden 1815 g essigsaures Natron und
315 g Solvaysoda gelöst und auf
30 l Lösung B gestellt.

Die Standflotte muß dann bestehen aus

2250 ccm Lösung A,
11250 ccm Wasser und
2250 ccm Lösung B,
15,75 l mit 4,76 g Nitranilin pro Liter.

[1]) Siehe die Anmerkung S. 20.

Die Nachbesserung pro 2 Pfd. soll je 375 ccm A + 375 ccm B, zusammen 750 ccm mit 12,5 g Nitranilin sein.

Nachdem wir nun alle Größen außer n_4 gegeben haben, können wir aus der einfachen Nachbesserungsformel berechnen, für welches n_4 das Bad konstante Stärke haben wird und finden hierfür:

$$16{,}7 = 4{,}7 + \frac{n_4}{0{,}75} - \frac{n_4}{16} = 4{,}7 + 1{,}3\, n_4.$$

Daraus ist $n_4 = 9$.

Die Brühe wird also für ein mittleres Rot nicht schwächer, als sie anfangs eingestellt war.

Schließlich wird für 100 Pfd. Garn folgende Kalkulation gegeben:

	Materialien für gewöhnliches Garn	Materialien für mercerisiertes Garn
	d	d
30 lbs. Natronlauge, 30 grädig	—	30
Grundierung PN	48	24
Paranitranilin	36	24
Salzsäure	2	1,5
Nitrit	3,5	2
Acetat	5,5	4,5
Soda	1/2	1/2
Summe:	95,5	86,5
Kosten pro Pfund:	1	4/5

Rechnet man den Flottenbedarf zum Nachbessern, so braucht man im letzten Falle 74 mal 3/4 l = 55,4 l und für die Standflotte 4,5 l gemischter Diazolösung, so daß wir mit 30 l A + 30 l B auskommen. Beim ersten Ansatze, wo A und B nur auf je 27 l gestellt sind, hätten wir um 6 l zu wenig.

Damit können wir die Vorschriften der Clayton Co. als genügend erörtert abschließen.

25. Nitranilinrot-Verfahren von Weiler-ter-Mer.

Das Garn kann roh oder abgekocht gefärbt werden.

Grundierung: 1650 g Beta-Naphthol gelöst mit
2700 g Natronlauge, 38 grädig, und
50 l Wasser, dazu noch
4500 g Türkischrotöl, 50 %ig, gibt
75 l Grundierung mit 22 g Naphthol pro Liter.

Passieren, abwinden, trocknen bei 55—60° C.

Entwicklung: 1442 g Nitranilin in Pulver (10,45 Molek.) werden mit
3710 g Salzsäure, 20 grädig = 32,5 Molek., und
4 l kaltem Wasser 5 Min. lang angerührt, dann mit weiteren
5 l kaltem Wasser verdünnt, hierauf
6,5 l Nitritlösung, enthaltend 815 g Nitrit (95 %) = = 1,12 Molek., rasch zugegeben, dann noch 5—8 Min. gerührt, wobei man in jeder Minute 2—3 l kaltes Wasser zugibt und die Lösung auf
77,25 l einstellt, entsprechend 18,7 g Nitranilin pro Liter.

Von einem Zusatz von essigsaurem Natron ist in der Vorschrift nichts zu finden, anscheinend ist derselbe vergessen worden.

Die Diazotierung ist der Claytonschen Methode nachgebildet.

Der Terrinen-Ansatz soll bereitet werden aus:

25 l Wasser und
3 l Diazolösung

zusammen 28 l mit ca. 2 g (!) Nitranilin im Liter.

Man soll zweipfündig passieren, je $^3/_4$ l Diazolösung nachbessern und das entwickelte Garn 5—6 Std. an die Luft hängen oder in Haufen liegen lassen. Waschen und seifen pro 200 Pfd. mit 2 kg Schmierseife und 400 g Soda 20 Min. bei 50° C. Praktisch kann man auf einem Bade mit nur 2 g Nitranilin im Liter zwar kein Rot mehr entwickeln, da dies viel zu schwach ist, theoretisch würde aber bei einer Anfangsstärke von 2 g und einer Nachbesserungsstärke von 18,7 g der Gehalt des Entwicklungsbades allmählich bis auf 5 g steigen, was auch noch zu schwach wäre.

Die Methode ist offenbar praktisch gar nicht durchgearbeitet und eine weiterere Erörterung daher auch überflüssig.

26. Paranitranilin N-Teig der Farbwerke Höchst.

Wie wir bereits in der Einleitung gesehen haben, brachten die Höchster Farbwerke in der ersten Zeit das Nitranilin in Form einer 25 %igen Paste, die bereits das zum Diazotieren nötige Nitritquantum enthielt, in den Handel. Diese Form sollte den Abnehmern die Arbeit erleichtern, was auch bei frischen Sendungen der Fall war. Bei längerem Lagern, besonders in bereits offenen Fässern, zeigten sich aber verschiedene Übelstände: zunächst durch Eintrocknen des Teiges, so daß dann die Salzsäuremenge zu klein war, ferner aber durch Oxydation und vor allem durch Auswitterung des Nitrites an der Außenseite der Fässer, so daß man schließlich ein Präparat vor sich hatte, über dessen Zusammensetzung erst vor jeder Diazotierung eine Analyse nötig gewesen wäre.

Ein Rezept zur Verwendung auf Garn haben wir bereits in der Einleitung auf S. 6 besprochen.

Werner stellt in der bereits erwähnten Arbeit (Lehne 1895, S. 295—315) das Nitranilin N-Teig in Parallele mit dem Nitrosamin und empfiehlt folgende Verhältnisse:

5500 g Nitranilin N-Teig (= 10 Molek. Base + 10 Molek. Nitrit) werden gelöst in
2,8 l Salzsäure 22° Bé. (= 32,2 Molek.) und
10 l Wasser, nach 15 Min. filtriert und verdünnt auf

80 l; zum Neutralisieren fügt man
5 kg essigsaures Natron (= 37 Molek.), gelöst auf
20 l Wasser, zu und erhält

100 l Diazolösung à 13,8 g Nitranilin.

Vom zugesetzten Acetat werden zur Absättigung der freien Säure und Umsetzung mit dem Diazokörper 22 Molek. verbraucht, so daß 15 Molek. übrig bleiben.

Da nach Einführung der reinen Pulversorten die Verwendung des N-Teiges fast ganz aufhörte, können wir hier von diesem Produkt weiterhin absehen.

27. Benzonitrol der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Als nun das sogen. Kupplungsverfahren der Diamin-, Benzo-, Dianilfarben usw. aufkam, griffen die Elberfelder-Farbenfabriken die Nitranilin-Nitrit-Paste wieder auf, um ihren Kunden für diesen Zweck auch ein einfacheres Verfahren zu bieten, nachdem die Farbwerke Höchst und Cassella durch ihr Azophorrot bezw. Nitrazol dies tun konnten, und brachten unter dem Namen Benzonitrol eine Mischung von Nitranilin und Nitrit, die nur in Säure zu lösen war.

Offenbar in der Absicht, das Absetzen des pulverigen Nitranilins zu hindern, setzten sie aber noch ein Verdickungsmittel zu. Dieser Zusatz scheint nun aber beim längeren Lagern auch wieder eine ungünstige Wirkung auf beide Körper zu haben, wenigstens habe ich bei ca. 1—$1^1/_4$ Jahre altem Benzonitrol, das noch im verschlossenen Fasse war, sehr schlechte Resultate beim Diazotieren erzielt.

Bayer empfahl zum Färben auf Garn in einer Broschüre 704 über Baumwollfärberei und einer Webmusterkarte 723 vom Jahre 1898 zuerst folgendes Verfahren: das Garn mit Soda abkochen oder bleichen, waschen und trocknen.

Für die Grundierung löst man 150 g Beta-Naphthol mit
150 g Natronlauge 36grädig und
3 l heißem Wasser, fügt dann
500 g Türkischrotöl 55 $^0/_0$ig und
100 g Tonerdenatron in
1 l Wasser gelöst

zu und stellt die Beize auf ein Volumen von 10 l ein, entsprechend 15 g Naphthol pro Liter.

Das grundierte Garn sollte auf das doppelte Gewicht geschleudert, dann nochmals grundiert und wieder geschleudert werden. Das Trocknen soll bei 55° C. auf rotierenden Maschinen oder unter fleißigem Wenden erfolgen, das Entwickeln in Partien von je 5 kg in kleineren Behältern. Man merkt es der Vorschrift an, daß die Egalität viel zu wünschen übrig ließ und man nicht recht wußte, wo der Fehler zu suchen sei.

Das Entwicklungsbad soll bereitet werden aus
276 g Benzonitrol, was $^1/_2$ Molek. Nitranilin und $^1/_2$ Molek. Nitrit enthält, mit
1 l Wasser verdünnt eingetragen in
225 ccm Salzsäure von 19° Bé. = 2,13 Molek. oder 75 ccm Schwefelsäure = 2,7 Äquiv. mit
8 l Wasser, worauf nach erfolgter Lösung durch Zusatz von
300 g essigsaurem Natron = 2,2 Molek. neutralisiert werden soll.

Über die Stärke der Standflotte und der Nachbesserung enthält die Vorschrift keine weiteren Angaben.

Ich versuchte die Diazotierung eines, wie erwähnt, alten Benzonitrols erst unter Benutzung der theoretischen Mengen, nämlich pro Molekül Nitranilin $1^1/_2$ Äquiv. Schwefelsäure und Kühlung mit Schnee, wobei sich zeigte, daß die Reaktion sehr träge erfolgt und ein starker, gelbflockiger Schaum entsteht, während die Masse selbst dick und breiartig wird. Zugabe von nochmals $^1/_2$ Molek. Nitrit pro Molekül Nitranilin nützte auch nicht viel, und als die

Brühe nach $1^1/_2$ stündigem Stehen und Rühren neutralisiert wurde, färbte sie sich erst oliv, dann bräunlich. Die erhaltene Farbe war sehr stumpf und bräunlich-rot, während die auf eine Anfangsstärke von 14 g Nitranilin gestellte und mit je 1200 ccm doppelt so starker Lösung nachgebesserte Entwicklungsbrühe nach 40 Pfd. Garn bereits unbrauchbar war.

Bei einem zweiten Ansatz fügte ich auf 20 Molek. Nitranilin gleich anfangs 7 Molek. Nitrit hinzu und hielt mich bezüglich der Säuremengen an die Bayersche Vorschrift, erzielte aber auch keine gute Lösung, und selbst ein nochmaliger Zusatz von 14 Molek. Nitrit half nichts (wenn im benutzten Produkt gar kein Nitrit mehr war, hätte der Zusatz von 21 Molek. genügen müssen).

Beim folgenden Neutralisieren färbte sich die Brühe dunkelbraun, während sie sich unter starker Gasentwicklung in eine schaumige Masse verwandelte, die man gleich wegschütten konnte.

Altes Benzonitrol ist daher zum Färben ungeeignet.

28. Diazotiervorschriften von F. Bayer & Co., Elberfeld.

Zuerst gab diese Firma folgende beiden Methoden an:

1. Mit Eis durch Lösen in Salzsäure (für Druckfarben):

13,75 g Nitranilin (= $^1/_{10}$ Molek.) werden mit
40 ccm Salzsäure 22grädig = 0,48 Molek. und
40 ccm kochendem Wasser gelöst, dann verdünnt mit
100 ccm kaltem Wasser und abgekühlt durch Zugabe von
50 g Eis. Hierauf wird die Lösung von
7 g Nitrit (= $^1/_{10}$ Molek.) in
50 ccm Wasser langsam eingerührt, nach 15 Min. filtriert und mit
35 g essigsaurem Natron (= 0,26 Molek.) neutralisiert.

Das Gesamtvolumen ist nicht angegeben, dürfte wahrscheinlich 0,3 l sein. Die Acetatmenge reicht dabei knapp für die freie Säure aus.

2. Mit Eis als Nitritpaste (für Färbebäder):

125 g Nitranilin (fast genau 0,9 Molek.) werden mit der Lösung von
70 g Nitrit (= 1 Molek.) in
800 ccm Wasser angeteigt und eingerührt in die Mischung von
400 g 22grädiger Salzsäure (= 4 Molek., also etwas weniger im Verhältnis zum Nitranilin wie beim ersten Rezept, wonach hier 360 ccm sein müßten, während die 400 g nur 340 ccm entsprechen), und
2000 g Eis. Nach 15 Min. langem Durchrühren filtrieren und verdünnen mit eiskaltem Wasser auf eine Portion von

8000 g saurer Diazolösung, zu der man vor Gebrauch die Lösung von
500 g essigsaurem Natron (= 3,7 Molek.) in
2000 ccm Eiswasser zugibt.

Die Gesamtmenge dürfte ca. 10 l betragen. Die Menge freier Säure wäre hier 2,1 Molek., so daß die Acetatmenge noch mit 0,7 Molek. im Überschusse bleibt.

Im Anschlusse an das oben (No. 27) beschriebene Rezept zum Färben mit Benzonitrol wird auch ein Verfahren zum Färben von Nitranilinrot auf Garn beschrieben, wobei die Grundierung außer den dort angegebenen Mengen noch einen Zusatz von 500 g Tragantwasser 65 : 1000 enthält, während ein

Entwicklungsansatz aus Nitranilin benutzt wird, der bis auf kleine Unterschiede in den Mengen Eis und Wasser genau das 5fache des ersten Diazotierverfahrens ist. Darin wird aber anstatt der Salzsäure auch die Verwendung von Schwefelsäure empfohlen, analog dem Benzonitrolrezept. Man soll

69 g Nitranilin (= $^1/_2$ Molek.) kochend lösen mit
200 ccm Wasser und entweder
200 ccm Salzsäure 22grädig = 2,4 Molek. oder
75 ccm Schwefelsäure 66grädig = 2,7 Äquiv., hierauf mit
1 l kaltem Wasser verdünnen, dann abkühlen und, wenn kalt, noch
500 g Eis zugeben, und nun die Lösung von
35 g Nitrit (= $^1/_2$ Molek.) in
200 ccm Wasser langsam einrühren, 15—20 Min. stehen lassen und mit Eiswasser auf

10 l einstellen. Vor Gebrauch kommt dazu die Lösung von
300 g essigsaurem Natron in
1 l Wasser.

Die Acetatmenge beträgt hier 2,2 Molek. und ist somit auch bei Verwendung der Schwefelsäure für freie Säure und Umsetzung ausreichend.

Die Arbeitsweise ist genau so angegeben wie bei Benzonitrol und gelten die betreffenden Bemerkungen auch hier.

In dem von seiten der Firma Bayer vor mehreren Jahren herausgegebenen handlichen und instruktiven Taschenbüchlein: „Verfahren und Rezepte zur Anwendung der Elberfelder Farbstoffe", wird S. 66 empfohlen, zum Entwickeln des naphtholierten Garnes die oben als 2. Methode beschriebene und dort für Stückware empfohlene Diazolösung, welche 12,5 g Nitranilin im Liter enthält, in der Weise zu verwenden, daß man vorsichtig je 5 kg Garn in kleineren Gefäßen hineinlegt, dann soll man sofort spülen und 10 Min. bei 60° C. seifen.

Über die Nachbesserung wird nichts gesagt und dürfte das ganze Verfahren in Elberfeld vorher nur im kleinen versucht worden sein.

Dagegen wird bemerkt, daß man durch Behandlung des Rot mit 5 ccm Salpetersäure pro Liter kochendes Wasser die Lichtechtheit der Farbe erhöhen könne, und daß ein Zusatz von weiteren 5 g Bichromat dabei die Echtheit noch steigere. Anstatt mit $^1/_2$ $^0/_0$iger Säure kochend, könne man dasselbe auch mit einer Menge von 100—200 ccm Salpetersäure pro Liter Wasser in 1 Std. kalt erzielen, was mit Rücksicht auf den hohen Preis der Säure und ihren gewiß nicht günstigen Einfluß auf den Faden sicher niemand tun wird, abgesehen davon, daß man fast nie Grund hat, über eine zu geringe Lichtechtheit bei Nitranilinrot zu klagen, indem die Farbe zwar sattem, blaustichigem Alt-Türkischrot nachsteht, gegen helle und gelbstichige Neurotfärbungen aber keine großen Unterschiede zeigt und unter den diversen bunten Farben, mit denen sie verwebt wird, meist weitaus am lichtechtesten ist.

Anstatt des genannten Entwicklungsbades aus Nitranilinpulver wird hierbei S. 66 für Stückware und Garn noch ein Ansatz, der durch Diazotierung des von Bayer als Nitranilin S in den Handel gebrachten Sulfates darzustellen ist, empfohlen. Wir haben daher nun letzteres zu besprechen.

29. Diazotierung von Nitranilin S, erste Vorschrift, von F. Bayer & Co., Elberfeld.

28 g Paranitranilin S laut Angabe, 50%iges saures Sulfat, also 14 g = 1/10 Molek. Nitranilinbase und 2/10 Äquiv. Schwefelsäure sollen mit
18 ccm Salzsäure 22grädig = 0,2 Molek. angerührt und dann mit
50 ccm Wasser bis zur erfolgten Lösung am Wasserbad erwärmt werden, was also die Verwendung eines Gefäßes aus Steinzeug oder Emaille bedingen würde. Hierauf kühlt man durch Zusatz von
500 ccm kaltem Wasser ab und setzt dann (im Gegensatz zu den früheren Vorschriften, die stets langsamen Zusatz empfahlen) auf einmal rasch
50 ccm Nitritlösung 1 : 10 = 5 g Nitrit = 0,07 Molek. hinzu. Nach 1/4 stündigem Stehen soll man, wenn alles klar gelöst ist,
32 g essigsaures Natron = 0,24 Molek. gelöst in
130 ccm Wasser zugeben.

(In einer ebenfalls dort, S. 65, befindlichen Vorschrift zur Herstellung einer Druckfarbe wird empfohlen, 80 ccm kochendes Wasser zum Lösen und 124 ccm kaltes Wasser zum Abkühlen zu nehmen. Die Nitritmenge ist 7 g = 0,1 Molek. und die Acetatmenge 35 g = 0,26 Molek., also von beiden etwas mehr).

Hierbei müssen uns 2 Punkte auffallen. Zunächst ist obige Nitritmenge für 1/10 Molek. Nitranilin nicht genug, so daß man nur annehmen kann, das damals in den Handel gebrachte Nitranilin S war ein höchstens 35%iges Produkt, so daß in 28 g desselben nur 0,07 Molek. Nitranilin mit 0,14 Äquiv. Säure enthalten sind. In diesem Falle stimmt dann nicht nur die Nitritmenge, sondern auch das Acetat. Nachdem das Volumen der Lösung ca. 780 ccm beträgt, wäre auch der Nitranilingehalt bei 50%igem Produkt ca. 18 g, während er im letzteren Falle wieder 12,5 g ausmacht. Die Konzentration der Diazolösungen aus Nitranilinbase und Sulfat ist dann die gleiche.

In der zweiten Auflage des Taschenbuches, welches unter dem Titel: „Tabellarische Übersicht über Eigenschaften und Anwendung der Farbstoffe der Farbenfabriken Elberfeld“ im Jahre 1903 erschien, finden sich für Garnfärberei folgende schon etwas verbesserte Vorschriften angeführt (S. 134, 135, 139).

Die Grundierung ist bereits wesentlich stärker und entspricht den allgemein üblichen Mengenverhältnissen. Für besonderen Blaustich wird empfohlen Naphthol AR, sowie ein Spezial-Türkischrotöl von F. Gantert in Barmen, O. Starke & Co. in Leipzig oder Paraseife zu verwenden.

Grundierung: 250 g Beta-Naphthol in
250 ccm Natronlauge von 36° Bé. und
3000 ccm heißem Wasser gelöst, dazu
500 g Türkischrotöl 55%ig, ferner
100 g Tonerdenatron in
1 l Wasser gelöst und
500 g Tragantschleim 65 : 1000, das Ganze auf
10 l gestellt.

Die Arbeitsweise ist genau so beschrieben wie in der ersten Auflage. Gegen das Bräunen der Grundierung an der Luft wird Naphthol LC empfohlen.

Das Entwickeln soll in Mengen von nur 1 kg Garn geschehen, indem man es mit der nötigen Vorsicht in eine der folgenden Entwicklungsbrühen einlegt. Die weitere Behandlung ist wie früher.

Diazolösung aus Nitranilin in Pulver:

119 g Nitranilinbase = 0,862 Molek. und
67,2 g Nitrit = 0,93 Molek. 95 % ig werden mit } Für satteres Rot bis 170 g Nitranilin u. entsprechend mehr Nitrit.
762 ccm Wasser ordentlich angeteigt und dann langsam in eine Mischung von
381 g Salzsäure 22grädig = ca. 3,7 Molek. und
1905 g Eis eingetragen, 1/4 Stunde gerührt, filtriert, mit Eiswasser auf
7169 g verdünnt und vor Gebrauch mit der Lösung von
476 g essigsaurem Natron = 3,5 Molek. in
1905 ccm Eiswasser auf eine Portion von } Das Acetat kann teilweise durch Soda ersetzt werden.
10 kg gebracht. Das Volumen dieser Lösung wird etwas unter 10 l sein und sie somit im Liter ca. 12 g Nitranilin enthalten.

Diazolösung aus Nitranilin S in Teig:

34 g Nitranilin S (als 35 % ig = 11,9 g Nitranilin = 0,0862 Molek. und 0,172 Äquiv. Säure als 50 % 17 g = 0,123 Molek. und 0,246 Äquiv. Säure werden mit
22 ccm Salzsäure 22grädig = 0,265 Molek. angerührt, dann durch Zugabe von
61 ccm heißem Wasser und folgendes Erwärmen in Lösung gebracht, zur Abkühlung in
611 ccm kaltes Wasser gegossen und dann durch raschen Zusatz von
88 ccm Nitritlösung 1 : 10 = 0,125 Molek. diazotiert, 1/4 Stunde lang, bis alles klar gelöst ist, durchgerührt und vor Gebrauch neutralisiert mit
39,1 g essigsaurem Natron = 0,29 Molek. in
156 ccm Wasser gelöst, wodurch man
1 l Diazolösung von ca. 12 g bezw. 17 g Nitranilingehalt erhält.

Nachdem aber diese Angaben noch viel zu allgemein gehalten waren, mußten den Färbern ausführlichere Vorschriften an Hand gegeben werden, was im folgenden Spezialzirkular angestrebt wurde.

30. Vorschrift zum Färben von Rot mit Nitranilin S für 50 kg Garn.

Grundierung:	aus Beta-Naphthol	aus Naphthol LC
Beta-Naphthol	1 kg	—
Naphthol LC	—	3,5 kg
werden gelöst mit		
Natronlauge von 36° Bé.	1 kg	3,5 kg
unter Zusatz von		
heißem Wasser	20 l	30 l
dazu kommen		
Türkischrotöl 55 %ig	3,5 kg	8 l und
die Lösung von Tonerdenatron	700 g	—
in Wasser	7 l	—
mit Wasser gestellt auf ein Volumen	75 l	75 l.

Die Behandlung beim Passieren ist die bereits beschriebene.

Der Naphtholgehalt wäre 13,5 g pro Liter und sollen 2 Pfd. Garn somit diese Menge enthalten.

Die Entwicklungsbrühe soll bestehen aus:

1500 g Nitranilin S (bei 50 %iger Ware 750 g = 5,36 Molek. und 10,6 Äquiv. Säure, laut Analyse aber nur 638 g Nitranilin) mit
1 l Salzsäure 18grädig = 324,6 g HCl-Gas = 8,9 Molek. angerührt und mit
3 l kochendem Wasser gelöst, abgekühlt und dann in
36 l kaltes Wasser gegossen, worauf man durch Zusatz von
4 l Nitritlösung 1 : 10 = 5,5 Molek. Nitrit diazotiert und auf
50 l Lösung A mit nominell 15 g Nitranilin im Liter einstellt.
800 g essigsaures Natron = 5,88 Molek. und
270 g kalzinierte Soda = 5 Äquiv. werden in Wasser gelöst und auf
25 l gestellt = Acetatlösung B.

Die Menge Acetat und Soda zusammen ist wenig größer, als nötig ist, die vorhandene freie Säure zu sättigen; das Diazonitranilin bleibt als Sulfat neben geringen Mengen Acetat.

Das Entwicklungsbad soll durch Mischen von A und B im Verhältnisse 2 : 1 bereitet werden, und wenn wir 16,6 l A nehmen, brauchen wir dazu
8,3 l Acetatlösung B, um
25 l Standflotte zu bekommen. Zum Nachbessern wären dann noch 33,3 l A + 16,7 l B, zusammen 50 l übrig, so daß man damit 50mal je 1 l gemischter Brühe zugeben könnte. Unter der Annahme eines 50 % Nitranilin enthaltenden Produktes würden Standflotte und Nachbesserung je 10 g Nitranilin im Liter enthalten.

Versuchen wir, uns nun ein Urteil über die praktische Anwendbarkeit der Methode auf Grund unserer Formeln zu bilden.

$$n_3 = 13{,}5,\quad n_4 = 12{,}93,\quad V_2 = 25,\quad S = 1,\quad c_0 = n_x = 10 \text{ g}.$$

$$\varphi = \frac{24}{25} = 0{,}96,\quad \log.\ \varphi = 0{,}982271 - 1,\quad n_4\,\varphi = 12{,}41.$$

log. $\varphi^5 = 0{,}911355 - 1$	$\varphi^5 = 0{,}8154$	$12{,}41\,\varphi^n = 10{,}1$
„ $\varphi^{10} = 0{,}822710 - 1$	$\varphi^{10} = 0{,}6648$	$12{,}41\,\varphi^n = 8{,}2$
„ $\varphi^{15} = 0{,}734065 - 1$	$\varphi^{15} = 0{,}5421$	$12{,}41\,\varphi^n = 6{,}7$
„ $\varphi^{20} = 0{,}645420 - 1$	$\varphi^{20} = 0{,}4420$	$12{,}41\,\varphi^n = 5{,}5$
„ $\varphi^{25} = 0{,}556775 - 1$	$\varphi^{25} = 0{,}3604$	$12{,}41\,\varphi^n = 4{,}4$
„ $\varphi^{30} = 0{,}468130 - 1$	$\varphi^{30} = 0{,}2939$	$12{,}41\,\varphi^n = 3{,}6$
„ $\varphi^{40} = 0{,}290840 - 1$	$\varphi^{40} = 0{,}1954$	$12{,}41\,\varphi^n = 2{,}4$
„ $\varphi^{50} = 0{,}113550 - 1$	$\varphi^{50} = 0{,}1299$	$12{,}41\,\varphi^n = 1{,}6$

$$c_n = 10\,.\,\varphi^n + \frac{1}{1}\,(10\,.\,1 - 12{,}41)\,.\,(1 - \varphi^n) = 10\,.\,\varphi^n - 2{,}41 + 2{,}41\,\varphi^n =$$
$$= 12{,}41\,\varphi^n - 2{,}41.$$

Mit Hilfe der Werte für $12{,}41\,\varphi^n$ finden wir dann leicht:

$c_0 = 10$
$c_1 = 9{,}5$
$c_5 = 7{,}7$
$c_{10} = 5{,}8$
$c_{15} = 4{,}3$
$c_{20} = 3{,}1$
$c_{25} = 2{,}0$
$c_{30} = 1{,}2$
$c_{40} = 0$
$c_{50} = -0{,}8$

Die Brühe wäre also höchstens bis c_{10} für 20 Pfd. Garn brauchbar; über 30 kg tritt schon gänzliche Erschöpfung ein.

Für den Erschöpfungspunkt, wo $c_n = \frac{n_4}{V_2} = 0{,}52$, wird $n = 35{,}4$, d. h. nach 71—72 Pfd. Garn ist die Flotte erschöpft.

Unsere einfache Nachbesserungsformel würde als notwendige Nachbesserung $n_x = 10 + \frac{12,9}{1} - \frac{12,9}{25} = 22,4$ ergeben; für $n_x = 10$ ergibt sich als Grenzwert $n_6 = -2,4$, so daß schon eine einfache Überlegung (da $n_1 = 12,93 > n_x s = 10$ ist), zeigt, daß sich die Brühe erschöpft.

Daß dieses Verfahren somit gänzlich unbrauchbare Resultate in Form von Schattierungen von Rot nach Orangegelb liefern mußte, war also schon ohne Versuche vorauszusagen. Dazu kommt nun aber noch, daß die Präparate, welche ich in die Hand bekam, nicht einmal den angenommenen Gehalt von 50 % Nitranilinbase enthielten, wie folgende zwei Analysen, die sich auf Proben aus verschiedenen Gegenden und Zeiten beziehen, ergaben:

I. Nitranilin 42,5 % (entsprechend 30,18 % Schwefelsäure als Bisulfat),
Schwefelsäure gefunden . . . . 37,7 %, somit über das saure Sulfat noch vorhandene freie Schwefelsäure 7,52 %, was fast 1/4 Molek. ausmacht.
Wassergehalt der Probe . . . . 19,8 %.

II. Nitranilin 46,9 %,
Schwefelsäure 33,32 % als saures Sulfat, 5,68 % als freier Überschuß, } 39 %.

Fremde Salze waren in keiner Probe vorhanden.

Nachdem wir also nicht 10 g, sondern nur ca. 8,5 g Nitranilin im Liter Brühe haben, muß die Entwicklungsbrühe sich noch schneller erschöpfen.

Rechnen wir auf Grund der Analyse die effektiven Molekularverhältnisse bei der Diazotierung, so finden wir auf

138 g = 1 Molek. Nitranilin
1 Äquiv. gebundener Schwefelsäure und
1,5 Äquiv. freier Schwefelsäure, ferner
70,3 g Salzsäure-Gas (100 %ig) = 1,92 Molek., zusammen 4,42 Äquiv. Säuren,
86,5 g Nitrit = ca. 1,2 Molek. 95 %ig oder 1 Molek. 80 %ig,
173 g essigsaures Natron = 1,27 Molek.,
58,5 g Soda = 1,1 Äquiv., somit zusammen 4,6 Äquiv. Basen, so daß letztere nur in sehr geringem Überschusse sind.

Die Ursache für das Auftreten von immer heller werdenden Färbungen scheinen die Techniker der Firma nun in einer Stärkenabnahme der Grundierung gesucht zu haben; denn nur so kann ich es mir erklären, daß ein Techniker mir empfahl, den eben beschriebenen Grundierungsansatz aus 1 kg Naphthol nur auf 42 l zu stellen, so daß er ca. 24 g Naphthol im Liter hat, dann aber die Standflotte zum Grundieren zu bereiten aus

10 l dieser Naphthollösung = 240 g Naphthol und
15 l Wasser, zusammen

25 l Grundierungs-Standflotte mit 9,6 g Naphthol pro Liter und beim Passieren mit je 1 l der starken Naphthollösung nachzubessern, wobei der Ansatz nur mehr für 30—35 kg Garn ausreichen solle.

Daß man auf diese Weise eine Grundierung von steigender Stärke erhalten mußte, ist klar, und zwar muß der Naphtholgehalt nach 30 kg Garn sein:

$$c_{30} = 9,6\,\varphi^{30} + \frac{1}{1} \cdot 24\,(1 - \varphi^{30}) = 9,6\,\varphi^{30} + 24 - 24\,\varphi^{30} = 24 - 14,4\,\varphi^{30};$$

$$\varphi = 0,96,\ \varphi^{30} = 0,294 \text{ und } c_{30} = 24 - 4,24 = 19,76$$

und das entsprechende $n_4 = 19$ g; er steigt also aufs Doppelte.

Auch der Entwicklungsansatz war verbessert worden. Auf
1500 g Nitranilin S sollten nun
1110 ccm Salzsäure 18grädig = fast 10 Molek. und
3 l kochendes Wasser zum Lösen, dann nur
32 l kaltes Wasser zum Abkühlen genommen werden. Zum Diazotieren sollten
450 g Nitrit = ca. 6,2 Molek. 95 % ig in
2 l Wasser gelöst verwendet werden, zum Neutralisieren auch etwas mehr,
1000 g essigsaures Natron = 7,35 Molek. und
300 g kalz. Soda = 5,5 Äquiv., oder nach einer anderen Angabe wieder 800 g essigsaures Natron wie früher und 800 g Kristallsoda anstatt der kalz. in äquivalenter Menge. Schließlich hatte der betreffende Techniker offenbar auch vom Dextrinzusatze etwas gehört, ohne aber zu wissen, woher derselbe stammte, denn er empfahl mir noch,
1,5 kg Dextrin in
2 l Wasser gelöst zuzugeben. Rechnet man das Volumen nach, so kommt man auf

45 l, was einem effektiven Gehalt von 14 g Nitranilin und 35,5 g Dextrin entspricht.

Den Terrinen-Ansatz bereitete er angeblich aus
10 l Diazolösung (verbessert) = 140 g Nitranilin und 356 g Dextrin,
10 l Wasser und
5 l Dextrinlösung (wie stark, ist nicht weiter angegeben).

25 l Standflotte enthalten also je 5,6 g Nitranilin und mindestens 14 g Dextrin, wobei der unbekannte Gehalt der 5 l Lösung nicht mitgerechnet ist. Zum Nachbessern soll je 1 l Diazolösung dienen, wobei letztere für 35 kg ausreicht. Das entwickelte Garn soll heiß abgesäuert werden.

Mit Rücksicht darauf, daß wir eine Beize haben, deren Stärke innerhalb der 30 kg schon bis aufs Doppelte steigt, hat es wenig Zweck, eine exakte Konzentrationsberechnung durchzuführen, und können wir uns damit begnügen, zu berechnen, für welchen Wert des n_4 unser Entwicklungsbad konstant bliebe.

Die einfache Nachbesserungsformel gibt uns hierfür:

$$14 = 5{,}6 + n_4 - \frac{n_4}{25} = 5{,}6 + 0{,}96 \,.\, n_4;$$
$$n_4 = 8{,}4 : 0{,}96 = 8{,}7 \text{ g}.$$

Nachdem aber der Anfangswert für n_4 schon ca. 9,24 ist, so muß auch hier eine Erschöpfung eintreten, um so mehr, da wir Garne entwickeln, die gegen Ende $n_4 = 19$ haben.

Nach einer späteren Mitteilung von gleicher Seite sollte derselbe Entwicklungsansatz auf 72 l gestellt zum Entwickeln von 125 Pfd., die ebenso mit 42 l grundiert sein sollen (?), ausreichen. Hierbei wäre der Nitranilingehalt des starken Nachbesserungsansatzes nur knapp 9 g und jener der Standflotte bloß 3,6 g, wobei, wie sich ebenso leicht berechnen läßt, $9 = 3{,}6 + 0{,}96 \,.\, n_4$, n_4 daher gar nur 5,6 sein dürfte, was schon kein Rot mehr geben kann.

Jedenfalls zeigen die verschiedenen Versuche und Rezepte noch eine vollständige Unsicherheit, und während die Firma Cassella in den Mengen nach oben ging, sind hier immer noch Experimente mit schon anfangs zu schwachen und weiterhin ungenügend nachgebesserten Brühen zu sehen.

Ein Umstand, welcher der Einführung des Bayerschen Nitranilins S sehr zustatten kam, war die Nitranilin-Konvention, indem die Elberfelder Farbenfabriken, außerhalb derselben stehend, billigere Preise bewilligen konnten, was allerdings bald die Folge hatte, daß die Konventionsfirmen sich auch bereit erklärten, bei vorliegenden billigeren Offerten von F. Bayer & Co. unter die Konventionsliste zu gehen und dieselben Notierungen zu machen. Schließlich führte dieser unhaltbare Zustand zur Auflösung der Konvention und einem allgemeinen Preisrückgang.

Im Jahre 1903 gab nun die Firma in einem kleinen handlichen Büchlein eine übersichtliche Zusammenstellung der Vorschriften für Garnfärberei mit Nitranilinbase und Sulfat, welches noch einer Besprechung bedarf, heraus.

Nach einer kurzen Beschreibung der gebrauchten Chemikalien folgt ein allgemeines Kapitel, in welchem der sehr richtige Grundsatz aufgestellt wird, daß beim Entwickeln der unlösliche Azofarbstoff auf und in der Faser, nicht aber teilweise auch im Bade gebildet werden solle; hierauf werden die Echtheitseigenschaften und Nachteile der Farbe, sowie die hierdurch bedingten Erfahrungen, für welche Artikel sich die Farbe eignet und für welche sie nicht paßt, erörtert.

Bezüglich der Vorbereitung der Garne wird alkalische Abkochung empfohlen und vom Beizen feuchter Garne abgeraten.

Als Zusätze zur Grundierung wird zunächst Türkischrotöl genannt, welches das gleichmäßige Durchdringen erleichtern soll, was nicht ganz richtig ist, da man bei gut ausgekochtem Garn und warmer Beize auch ohne Ölzusatz ein gutes Durchtränken erzielen würde, während der Zweck des Ölzusatzes, wie wir wissen, die Erzielung eines schönen und nicht absublimierenden Rot ist. Der Einfluß des für Blaustich besonders empfohlenen Tonerdenatrons ist ein so geringer und dasselbe hat so viele Übelstände, daß man seine Verwendung schon längst aufgegeben hat. Von den sonst noch vorgeschlagenen Zusätzen wird Dextrinwasser in der alkalischen Brühe ähnlich, nur schwächer wirken, wie Sirup oder Glukose; auch dürfte Weizenstärkekleister der Kartoffelstärke für diesen Zweck vorzuziehen sein. Leim als Zusatz innerhalb gewisser Grenzen ist ja nach meinen Versuchen gut und scheint die Kenntnis dieses von mir an manchen Orten eingeführten Zusatzes die Notiz veranlaßt zu haben.

Bezüglich der Terrinenform ist auch wieder die exzentrische Anordnung des Sumpfes vorgeschrieben. Dagegen ist die dort beschriebene und abgebildete Vorrichtung zum Abwinden zwar für gestärkte Garne, nicht aber zum Egalisieren einer Beize zu gebrauchen, abgesehen davon, daß die Manipulation hierdurch bedeutend verzögert würde.

Über das Trocknen werden die bereits bekannten Methoden und Vorsichtsmaßregeln angeführt; hierauf folgt ein allgemeines Kapitel über die Diazotierung, worin einerseits die Notwendigkeit der Neutralisation der Diazolösungen betont, andererseits aber vom Arbeiten mit Lauge allein wegen der schädlichen Wirkungen eines Laugenüberschusses abgeraten wird. Bezüglich der Entwicklung wird dann weiter bemerkt, daß dabei im Gegensatz zu der mechanischen Imprägnierung beim Beizen eine rasch verlaufende chemische Umsetzung zwischen dem auf der Faser befindlichen Naphtholnatrium und der Diazoverbindung stattfindet, was insofern nicht ganz genau ausgedrückt ist, als

außerdem ein Imprägnieren mit der bleibenden Lösung nicht zu hindern ist. Es sei daher, um die ganze Partie gleichmäßig tief gefärbt zu erhalten, notwendig, den Terrinenansatz mit Wasser zu verdünnen.

Zur Fertigstellung sollen die entwickelten Garne möglichst bald, ohne sie länger liegen zu lassen, erst kalt, dann heiß gespült und geseift werden, wobei man bei 60° C. ein lebhaftes, bei 90°—100° C. ein zwar noch blaueres, aber weniger frisches Rot erzielt. Ungebleichte Garne sollen dadurch lebhafter und reiner werden, daß man sie auf $^1/_2$ grädiger Chlorkalklösung 8 mal umzieht — eine Behandlung, die ich schon vor 8 Jahren angewendet und die Dr. Wojcik schon in seinen Referaten gegen Ende der 90er Jahre beschrieben hatte.

Bezüglich der Reibechtheit wird ganz richtig bemerkt, daß dieselbe nicht nur vom gründlichen Seifen, sondern in erster Linie von der guten Fixierung der Naphtholbeize und der Verwendung einer klaren, schwach essigsauren Diazolösung abhängig sei; die Haupteigenschaft der letzteren, nämlich eine ausreichende und konstant bleibende Stärke, wird jedoch nicht erwähnt und scheinen die Koloristen und Techniker der Firma bei der Abfassung der Vorschriften über diesen Punkt noch keine genügenden Erfahrungen und Beobachtungen gehabt zu haben.

Schließlich werden spezielle Rezepte zur Herstellung eines mittleren und eines satteren Rot mit Nitranilin-Base und Sulfat gegeben, wobei jedoch empfohlen wird, anfangs, solange man mit dem Färben noch weniger vertraut ist, von den Entwicklern um $^1/_3$ mehr zu nehmen. Richtiger wäre es nach meiner Ansicht gewesen, die Rezepte auf Grund der höheren Mengen zu berechnen und dann in einer Anmerkung oder Fußnote auf die zulässige Reduktion hinzuweisen.

Hierbei dürfte wohl in erster Linie der kommerzielle Standpunkt maßgebend gewesen sein, den Chefs ein Rezept vorzulegen, auf Grund dessen sich das Färben einer Partie billiger kalkuliert wie nach dem eingeführten Verfahren mit einem Konkurrenzprodukt, während der Färber sich dann ja nach der Anmerkung halten und $^1/_3$ mehr nehmen konnte; andererseits aber, wenn er nach dem Rezept kein gutes Resultat erzielte, die Fußnote es dem Vertreter ja ermöglichte, die Verantwortung abzulehnen und dem Färber, der sich nicht nach der Vorschrift hielt, zuzuschieben.

Für Blaustich wird empfohlen, zu den Grundierungen ohne sonstige Änderung Naphthol AR anstatt des gewöhnlichen Beta-Naphthols zu nehmen.

Außerdem könne man auch anstatt Rotöl Rizinusseife nehmen und das Tonerdenatron weglassen.

Als Grundierung für mittleres, normales Rot wird der schon beschriebene Naphtholansatz, für die sattere Farbe ein um die Hälfte stärkerer empfohlen.

	Normale Mittelfarbe	Sattere Farbe
Naphthol (bezw. Naphthol AR) . . .	1000 g	1500 g
Natronlauge von 36—40° Bé.	1000 g	1500 g
Kochendes Wasser	20 l	20 l
Türkischrotöl 55 % ig, klar löslich . .	3,5 l	4 l
Tonerdenatron	700 g	1000 g in
Wasser	7 l	10 l
Einstellen auf	55—65 l	55—65 l.

je nach der Garnsorte. Die Terrine soll mit 14, die Passiermaschine mit 25 l Standflotte beschickt und pro 2 Pfd mit $^3/_4$—1 l nachgebessert werden.

Im Gegensatze dazu empfahl jedoch ein Techniker dieser Firma, die Beize auf 55—60 l zu stellen, dabei aber die Terrine mit

6 l der auf 55 l gestellten Naphthollösung = 109 g Naphthol und
8 l Wasser herzustellen, so daß wir
14 l Standflotte mit 7,8 g Naphthol pro Liter erhalten.

Wenn auf der Passiermaschine gebeizt wird, solle man auf 60 l stellen und
10 l davon = 167 g Naphthol mit
15 l Wasser auf
25 l verdünnen, so daß wir gar nur 6,7 g Naphthol pro Liter hätten.

Zum Nachbessern sind dann in beiden Fällen 50 l übrig, doch hätte man nun wieder eine Beize von steigender Stärke, weshalb wir auf diese Variante nicht weiter einzugehen brauchen.

Halten wir uns an die Angaben des Büchleins, so beträgt die Konzentration der Naphthollösung für Mittelfarbe 15,4 bis 18,2 g, entspricht also meinen um $^2/_{11}$ bis $^3/_{11}$ abgeschwächten Farben, während sie bei der satten Farbe 23 bis 27,3 ist und somit über die von mir für gewöhnlich angewendeten Stärken hinausgeht. Da mit der wachsenden Dunkelheit das Abreiben der Farbe sehr merklich zunimmt und sich auch die Kosten ganz wesentlich erhöhen, kann der Grund für die Herausgabe dieser Vorschrift nur darin zu suchen sein, daß man bei satten Farben die gelben Streifen und anderen Fehler in der Egalität nicht so leicht sieht, wie bei hellen Färbungen, weshalb es auch schwieriger ist, letztere tadellos herzustellen.

Der Übersichtlichkeit halber führe ich bei den Entwicklungsbädern gleich die (S. 23) empfohlenen um $^1/_3$ höheren Mengen mit an.

Entwicklungsbäder aus Nitranilinbase:

	Mittelfarbe	Satte Farbe
Nitranilin in Pulver	750—1000 g	1125—1500 g
Salzsäure 20grädig	2000—2667 g	4000—5333 g
zusammen anrühren und aufkochen (Gefäß und Dampfrohr säurebeständig!) mit heißem Wasser	3 l	6 l
die Lösung nicht abkühlen, sondern in dünnem Strahle unter Rühren in kaltes Wasser gießen	40 l	40 l
Diazotieren durch Zusatz von Nitrit	410—547 g	620—827 g
in kaltem Wasser gelöst	4 l	5 l
Abstumpfen entweder mit Acetat und Soda:		
Soda, kalziniert (oder 3mal so viel kristall.)	400—533 g	600—800 g
heißes Wasser zum Lösen	1 l	2 l
essigsaures Natron, kristallisiert	750—1000 g	1100—1470 g
Wasser zum Lösen	7 l	5 l
oder nur mit Acetat:		
essigsaures Natron	1700—2270 g	2500—3333 g
Wasser zum Lösen	5 l	5 l
Einstellen auf	55—65 l	55—65 l.

Was die molekularen Verhältnisse bei diesen Vorschriften betrifft, so haben wir auf 5,3 Molek. Nitranilin 5,65 Molek. Nitrit (bei 95 %ig) und 17,5 Molek. Säure, wovon 7 Molek. frei bleiben. Bei der gemischten Abstumpfung beträgt die Soda 7,5 Äquiv. und das Acetat 5,5, zusammen 13, gerade ausreichend zur Sättigung und Umsetzung des Diazokörpers, während bei Verwendung von Acetat allein 12,5 Molek. von diesem vorhanden sind, was auch noch knapp ausreicht.

Was die Konzentration der Entwicklungsbäder betrifft, so liegt sie
bei Mittelfarbe zwischen 11,5—13,6 bezw. 15,3—18 g und
bei satter Farbe zwischen 17,3—20,5 bezw. 23—27,3 g Nitranilin pro Liter.

Wie man sieht, hat man genügend Spielraum in der Einstellung.

Entwicklungsbäder aus Nitranilin S:

	Mittelfarbe	Satte Farbe
Nitranilin S-Teig	1500—2000 g	2250—3000 g
werden gut angeteigt m. Salzsäure 20—21 °Bé.	1000—1333 ccm	1500—2000 ccm.

(Zuerst war die Stärke der Salzsäure mit 19—22° angegeben, jetzt 20—21°.)

Kochendes Wasser zugeben . . .	3 l	4,5 l

umrühren und durch Dampfeinleiten aufkochen (säurebeständiges Dampfrohr!), bis klar gelöst, dann einige Zeit zum Abkühlen stehen lassen, damit man dann beim Verdünnen und Diazotieren eine möglichst niedrige Temperatur erreicht.

Unter kräftigem Rühren in dünnem Strahle eingießen in möglichst unter

10° C. kaltes Wasser	40 l	40 l.

Die Mischung soll nicht über 10° C. warm sein. Wenn nicht ordentlich gerührt wird, scheidet sich das Nitranilin in Flocken aus und ist dann schlecht diazotierbar. Diese Manipulation ist überhaupt ein schwacher Punkt der Methode.

Nitrit	410—547 g	620—827 g
(oder nach Angabe eines Technikers der Firma	420—560 g	630—840 g)
Wasser zum Lösen	4 l	5 l (2 l).

Die Nitritlösung soll rasch in dickem Strahle zugegossen werden.

Zum Neutralisieren empfiehlt das Buch die gleichen Ansätze wie für Nitranilinbase. Etwas abweichend davon schlug mir ein Techniker vor, zuerst die mit 4 l kaltem Wasser verdünnte Sodalösung einzurühren und nach einiger Zeit das in nur 4 l gelöste Acetat zuzugeben.

Hierbei bildet sich ein Schaum, der abgeschöpft werden soll; außerdem ist aber auch noch ein brauner Niederschlag vorhanden, der abfiltriert werden muß. Schließlich empfahl er auch noch einen Dextrinzusatz zur Ansatzlösung und Standflotte.

Bezüglich der Molekularverhältnisse haben wir unter der Annahme, daß das Nitranilin S tatsächlich 50 % Base enthält, auf 5,3 Molek. Nitranilin zunächst 13,25 Äquiv. Schwefelsäure, ferner 10—11 Molek. Salzsäure, zusammen also 23—24 Säure-Äquivalente, welchen 12—13 Molek. freier Säure entsprechen, so daß Soda und Acetat zusammen gerade zum Abstumpfen der freien Säure ausreichen und der Diazokörper wohl größtenteils als normales Sulfat vorhanden sein wird.

Zur Bereitung der Standflotte für die Terrine sollen
6 l Diazolösung mit 8 l Wasser auf 14 l (was etwas knapp ist) und für den Trog einer Passiermaschine
10 l Diazolösung mit 15 l Wasser auf 25 l eingestellt werden.

Um nun für 100 Pfd. 49 mal je 1 l nachbessern zu können, bleiben uns im ersten Falle gerade 49 l übrig, während wir für die Passiermaschine auf 60 l stellen müßten, damit nichts übrig bleibt. Wenn man nur je $^3/_4$ l Nachbesserung braucht, müßte man die Einstellung auf 43 bezw. 48 l machen.

Bei dem großen Spielraum, den die gleitende Skala dieser Rezepte nach allen Richtungen läßt, ist es sehr schwer, sich über die Konzentrationsverhältnisse ein halbwegs klares Bild zu machen.

Auffallend ist es, daß von einem Schleudern der grundierten Garne in den Vorschriften des Büchleins nichts gesagt wird. Jedenfalls würde bei halbwegs gutem Abwinden nicht so viel Beize im Garn bleiben, höchstens $^3/_4$ l und beim Schleudern nur ca. 0,6—0,67 l, so daß die Zahlen für n_3, den Naphtholgehalt pro Kilo Garn um ca. $^1/_3$ zu reduzieren wären.

Wir wollen daher versuchen zu berechnen, für welche Werte von n_4 die Entwicklungsbäder unter den gegebenen Verhältnissen ihre Stärke konstant beibehalten, wofür sich folgende Gleichungen ergeben.

Für Handarbeit ist:

$$6\,n_x = 14\,n_6,\ \ n_6 = \frac{6}{14}n_x,\ \text{gemäß dem Terrinen-Ansatz,}$$

$$\frac{14}{14}n_x = \frac{6}{14}n_x + \frac{n_4}{1} - \frac{n_4}{14} = \frac{6}{14}n_x + \frac{13}{14}n_4,$$

$$8\,n_x = 13\,n_4,\ \ n_4 = \frac{8}{13}n_x = 0{,}6\,n_x.$$

Für Passiermaschine ist:

$$10\,n_x = 25\,n_6,\ \ n_6 = 0{,}4\,n_x,\ \text{gemäß dem Trog-Ansatz,}$$

$$n_x = 0{,}4\,n_x + n_4 - \frac{n_4}{25} = 0{,}4\,n_x + 0{,}96\,n_4,$$

$$0{,}6\,n_x = 0{,}96\,n_4\ \text{oder}\ n_4 = \frac{5}{8}n_x.$$

Für diese Werte von n_4 ist also das Bad konstant.

Wir haben nun für

	Mittelfarbe	Satte Farbe
n_x	11,5—18	17,3—27,3
n_6 Handarbeit	5—7,7	7,5—13
n_6 Passiermaschine	4,6—7,2	7—11
n_4 Handarbeit	7—10,8	10,4—16,4
n_4 Passiermaschine	7,2—11,3	10,8—17,1.

Den Beizenkonzentrationen . . .		15,4—18,2	und 23—27,3
entsprechen bei Winden auf 100 % . .	$n_3 =$	15,4—18,2	und 23—27,3
	$n_4 =$	14,8—17,3	und 22,1—26,2.
Bei Winden oder Schleudern	$n_3 =$	10—12	und 15,3—18
auf $^2/_3$ l pro 2 Pfd. wäre	$n_4 =$	9,6—11,5	und 14,5—17,3.

Wenn man also mindestens auf 66 % abwindet oder schleudert, außerdem aber noch die um $^1/_3$ verstärkten Entwicklungsbäder nimmt, kann man (bei genügendem Dextrinzusatz) egale Partien bekommen, dagegen wird bei den normalen Mengen die Konzentration der Bäder sinken.

31. Eigene Versuche über Diazotierung von Nitranilin S.

Um nun aber, nachdem mir auf Grund der beim Arbeiten mit Azophorrot gemachten Erfahrungen die Verwendung des Diazokörpers als Sulfat eine ganz zweckmäßige Methode schien, ein sicheres Urteil zu gewinnen, ob hierfür das Nitranilin S das richtigste Ausgangsmaterial sei, machte ich selbst einige Versuche im großen.

Das Garn war alkalisch abgekocht und wurde mit der Grundierung III — $^1/_{11}$, wie sie für Azophorrot im regelmäßigen Betriebe auf einer Timmerschen Maschine gebeizt wurde (s. S. 96), grundiert und getrocknet.

Zur Entwicklung von 600 Pfd. wurde zweimal folgender Ansatz gemacht:

6 kg frisch bezogenes Nitranilin S wurden in einem Steinzeugtopf mit
4 l Salzsäure (20grädig) angerührt und dann mit
12 l kochendem Wasser in Lösung gebracht (heißes Wasser allein löst nicht und 2 l Salzsäure sind zum Lösen auch nicht genügend).

Die Töpfe blieben dann zum Abkühlen über Nacht im Freien stehen, was nicht gut war, denn am folgenden Morgen hatten sich Kristallklumpen gebildet. Beim Einrühren in 100 l kaltes Wasser gab der erste Ansatz eine gelbe, milchige Emulsion, die jedoch noch Kristalle enthielt, welche sich trotz Rührens nicht ganz verteilen ließen. Zum Diazotieren wurde die Lösung von 1800 g Nitrit in 8 l Wasser rasch eingerührt, worauf die Brühe unter oftmaligem Durchrühren $1^1/_2$ Std. im Freien stehen blieb.

Zum Neutralisieren nahm ich etwas mehr Acetat und dafür weniger Soda, so daß die Gesamtmenge in Äquivalenten jedoch gleich blieb, nämlich
4 kg essigsaures Natron (anstatt 3 kg) in 8 l Wasser und
1200 g Soda (anstatt 1600 g) in 10 l Wasser gelöst.

Beim Einrühren dieser abgekühlten Lösung trat ein starkes Aufschäumen ein, so daß es großer Aufmerksamkeit bedurfte, um ein Überschäumen und Verluste zu vermeiden, wenn die Arbeiter zu rasch zusetzten.

Schließlich wurden noch 26 l Dextrinlösung 1 : 3 zugesetzt und auf 190 l eingestellt, was einem Nitranilingehalt von ca. 15 g pro Liter entspricht.

Die Standflotte für den Trog der Timmerschen Maschine bestand aus 8 l Diazolösung = 120 g Nitranilin und 8 l Dextrinwasser C 4 %ig.

Die Nachbesserung erfolgte mit 1200 ccm Diazolösung = 18 g Nitranilin pro 2 Pfd. Es wurde somit auf die abgeschwächte Grundierung III das Entwicklungsbad II mit einer noch stärkeren Nachbesserung benutzt, so daß eine Erschöpfung nicht zu befürchten war.

Das Garn netzte sich in der Brühe sehr gut und schien hierbei schön satt und blaustichig zu sein; nach dem Seifen und Trocknen aber zeigte es eine zwar sehr blaustichige, aber stumpfe, mehr bordeauxrote Farbe. Aus jedem Ansatz wurden 300 Pfd. Garn entwickelt.

Die Kosten stellten sich bei den damaligen Preisen auf 25,60 M. pro 600 Pfd.

Da der Versuch infolge der Kristallisation beim Abkühlen nicht maßgebend war, wiederholte ich ihn in der Weise, daß die Lösungen erst am Morgen bereitet und nur 2 Std. im Freien unter Rühren abgekühlt wurden, so daß sich noch keine Ausscheidungen bilden konnten. Die übrige Manipulation blieb die gleiche. Nach dem Diazotieren blieb die saure Brühe unter öfterem Durchrühren gegen 2 Std. stehen, ohne klar zu werden, obwohl es an Nitrit nicht fehlte. Beim Neutralisieren enthielt der Schaum immer noch merkliche Mengen Nitranilin, das sich nicht diazotiert hatte.

Es wurde daher der Schaum abgehoben und zum Abtropfen in ein Filter gebracht, andererseits auch die Brühe filtriert.

Das erhaltene Rot war ebenso schön als das mit Azophorrot gefärbte; besonders das Ende der Partie zeigte eine reinere Farbe als der Anfang. Darauf bestellte ich weitere 50 kg Nitranilin S.

Bei einer dritten Partie mit Nitranilin S der neuen Sendung wurde die ebenso behandelte erste Portion beim Diazotieren dickflüssig, wie ein Brei aus gelben Flocken. Erhöhte Nitritzugabe ergab starke Entwicklung von salpetriger Säure, ein Zeichen, daß sowohl Säure wie Nitrit genügend vorhanden waren, aber die Lösung klärte sich nicht und mußte weggeschüttet werden. Die zweite Portion, welche vor dem Diazotieren etwas länger im Freien stand und schon beginnende Kristallisation zeigte, wurde beim Diazotieren nur wenig trüb, nahm aber eine grünliche Färbung an. Beim Entwickeln erwies sie sich als brauchbar. Die dritte (Ersatz-) Portion mußte wieder nach 2stündigem Stehen verdünnt und diazotiert werden, wobei sie zwar eine trübe Lösung mit gelben Flocken lieferte, sich aber noch verwenden ließ. Beim Neutralisieren mußte der enorme Schaum abgenommen werden und die fertige Diazolösung war ein gelber Brei. Die erhaltene Färbung war viel gelber und bronziger als die beim zweiten Versuch erzielte.

Bei einem vierten Versuch wurde der erste Topf mit der sauren Lösung bis 19° C. abgekühlt, dann in 100 l Wasser von 12° C. gegossen, wobei die Mischung 13° C. zeigte. Nach dem Diazotieren war die Temperatur 18° C., die erhaltene Lösung gelb und flockig-trüb, aber brauchbar.

Der zweite Topf war auf 14° C. abgekühlt, zeigte nach dem Diazotieren 17,5° C., gab aber eine olivengelbe, weniger trübe Brühe. Beim Färben von 600 Pfd. war der Anfang blauer und stumpfer als der Anfang beim dritten Versuch, das Ende aber deutlich heller und gelber als der Anfang der Partie und auch schlechter als das Ende der dritten Partie. Gegen den zweiten Versuch war die Farbe gar nicht zu vergleichen. Es scheint, daß die Kälte beim Transport von Einfluß auf Kristallzustand und Löslichkeit war.

Obwohl ich nach einer Kalkulation der Firma Bayer mit den gebrauchten Mengen auch 800 Pfd. hätte entwickeln können, sah ich nach den gemachten Erfahrungen von einer Einführung des Produktes ab, da die Diazotierung eine zu unsichere ist, um mit der Herstellung einer Nitritpaste in Konkurrenz treten zu können, und, wie auch in dem Referate in der Österr. Wollen- und Leinen-Ind. XXII, 131 gesagt ist, seine Verwendung keine Erleichterung beim Diazotieren bietet, sondern diese Operation noch empfindlicher macht.

32. Nitranilinrot auf Ketten.

In einer Beschreibung des im Kapitel „Azophorrot" No. 27 näher behandelten Friesschen Kettenfärbe-Apparates (Buntrocks Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie 1904, S. 437) findet sich die Bemerkung, daß man mit dieser Maschine auch Nitranilinrot auf Warps färben könne, indem man die erste Abteilung des Waschtroges mit der Diazolösung und die zweite mit einer Aluminium-Chloridlösung beschickt.

Über die Arbeitsweise fehlen nähere Angaben, jedenfalls muß aber vor dem Trocknen sehr gut gewaschen werden.

33. Paranitranilinrosa nach M. Goldowsky.

In Lehnes Färber-Zeitung 1897 S. 89, findet sich ein Verfahren zum Färben von Rosa mit Paranitranilin beschrieben, welches ich der Vollständigkeit halber hier kurz erwähnen will. Goldowsky behandelt das Nitranilin wie Primulin, indem er zuerst das Garn in einer der folgenden Paranitranilinlösungen kochend verfärbt:

a) Saure Lösung:	1 Molek. Nitranilinbase,
	1 Molek. Salzsäure,
	15 % Kochsalz (vom Garn).
b) Alkalische (?) Lösung:	1 Molek. Nitranilinbase,
	2 Molek. essigsaures Natron,
	15 % Kochsalz.

Das angekochte Garn soll ausgewunden und auf einer nötigenfalls angesäuerten Nitritlösung umgezogen werden, wobei die Diazotierung der am Garn fixierten Base erfolgt; der Diazokörper darf sich aber nicht herabspülen, da sonst nach dem Abwinden im folgenden Naphtholbade nichts mehr zu entwickeln wäre. Schließlich soll geseift und gewaschen werden.

Nach Angabe Goldowskys ist die erhaltene Nuance bei Verwendung der „sauren Nitranilinlösung" sehr gelbstichig, mit der „alkalischen Lösung" aber brauchbar.

Wahrscheinlich ist im ersten Falle überhaupt nichts am Garn, im zweiten Falle ein mageres Lachsrosa, denn Goldowsky empfiehlt sofort ein verbessertes Verfahren: Man soll nach dem Ankochen mit Nitranilin das Garn auf eine Bleisalzlösung stellen, dann erst durch Nitrit passieren und zuletzt mit Beta-Naphthol-Lösung entwickeln.

Das beste Verfahren bestehe jedoch darin, die Oxyde von Blei, Aluminium oder Zink, am allerbesten Bleioxyd auf der Faser zu fixieren,

zu spülen, dann für helle Farben das so gebeizte Garn zunächst durch diazotiertes Nitranilin und nachher auf Beta-Naphthol-Lösung zu nehmen, während man für satte Farben umgekehrt das gebeizte Garn erst durch Beta-Naphthol-Lösung und dann auf Diazo-Nitranilin stellen soll; auf jeden Fall muß nachher gut geseift werden. —

Die letzte, allerbeste Variante stimmt mit einem alten englischen Patent vom Anfang der 90er Jahre in bezug auf die Reihenfolge der Manipulation überein, nur daß dort eine Tannin-Zinnbeize benutzt wurde.

Praktische Anwendung dürfte schwerlich eine der angeführten Varianten gefunden haben.

34. Verfahren mit Wolframaten von Dr. Hepburn in Schlüsselburg.

Gegenstand dieses französischen Patentes ist ein Druck- bezw. Färbe-Verfahren, das die Unlöslichkeit der Wolframate von Diazokörpern benutzt, um das vorhergehende Naphtholieren zu ersparen. Die Ware wird mit einer Tragant-Verdickung und wolframsaurem Natron bedruckt oder gepflatscht und getrocknet, passiert dann die Diazolösung, wird gewaschen und durch eine folgende Passage in Naphtholnatriumlösung entwickelt.

Da man ohne Trocknen des wolframs. Natrons schlechte Resultate erzielt, hat man für die Zwecke der Färberei keinen Vorteil, sondern nur eine Operation mehr und höhere Materialkosten, weshalb das Verfahren in der Praxis kaum Anklang gefunden haben dürfte.

VII. Herstellung und Anwendung von Diazolösungen aus Nitrosamin der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

I. Einbadrot mit Nitrosamin.

Kaum hatte sich das reine Nitranilin in Färbereien und Druckereien Eingang verschafft, als die ganze färbende und druckende Textilindustrie durch ein angekündigtes neues Produkt der als streng reelle und gewissenhafte Firma bekannten Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in größte Aufregung versetzt wurde. Das neue Produkt sollte reinere und blauere Töne liefern wie Nitranilin, einfacher und bequemer anzuwenden sein, außerdem aber durch Ersparung an Chemikalien und Wegfall des Eises noch weitere Vorteile bieten.

Besonders die Möglichkeit, Nitrosamin und Naphthol in einem Bade zusammen anzuwenden und somit einerseits das separate Naphtholieren zu ersparen, andererseits auch Materialblöcke in mechanischen Apparaten damit färben zu können, ließ eine vollständige Umwälzung erwarten.

Bald aber zeigte sich, daß man von dem neuen Körper doch etwas gar zu viel erwartet hatte und daß Nitrosamin nur als ein Konkurrenzprodukt des Nitranilins gelten könne.

Auf die theoretischen Streitigkeiten über die chemische Natur dieses Körpers näher einzugehen, ist hier nicht der Ort. Außerdem sind die Ansichten der Forscher, welche die Frage eingehend studiert haben, noch sehr geteilte, so daß es für den Praktiker wenig Nutzen hat, sich damit zu beschäftigen. Der Theorie nach sollen Nitrosamine indifferente Körper sein, die mit Phenolen nicht kuppeln; auf dieser Annahme basierte das folgende Rezept zum Färben von Nitrosaminrot in einem Bade, welches wohl niemals in größerem Maße angewendet wurde und heute nur noch ein historisches Interesse hat, weshalb ich es hier kurz anführen will, um es der Vergessenheit zu entreißen.

150 g fein gesiebtes Beta-Naphthol werden mit
100 ccm = 135 g Natronlauge von 38° Bé. und
800 g Nitrosaminrot in
8450 ccm Wasser von 20° C. gut verrührt, bis alles gelöst ist; dann setzt man
500 g Türkischrotöl F zu und mischt nochmals gut durch.

Die Bäder sind stets frisch zu bereiten, da sie sich bei längerem Stehen zersetzen. Die imprägnierte Ware soll nach dem Trocknen bei 45° C. 14 Std. liegen bleiben, wobei sie eine satte orangerote Farbe annimmt, die durch folgendes Waschen und Seifen (4 g pro Liter 25 Min. 60° C.) in Rot übergeht.

14*

In der Einleitung dieses Zirkulars wird zwar angeführt, daß das Nitrosamin eine 25 %ige Paste sei; aber dieser Prozentgehalt bezieht sich nicht auf Nitranilin mit dem Molekulargewicht 133, sondern auf das Natronsalz des Nitrosamins, dessen Molekül 189 ist und berechnet sich daraus die entsprechende Nitranilinmenge zu 18,25 %. Somit wären in den 800 g Nitrosamin 1,06 Molek. Nitranilin enthalten, während 150 g Naphthol = 1,04 Molek. sind. Diese Berechnung stimmt auch sehr gut mit den Resultaten überein, welche die Analysen von Nitrosaminproben verschiedener Sendungen im frischen Zustande ergaben.

2. Vorschrift für das Färben mit zwei Bädern.

Die Anwendungsvorschrift für das Färben in zwei Bädern war folgende:

Grundierung:

150 g Beta-Naphthol werden in
150 g Natronlauge 38 grädig und
2 l heißem Wasser gelöst, filtriert und versetzt mit
500 g Türkischrotöl F und der Lösung von
100 g Tonerdenatron in
500 ccm Wasser, worauf man nach gutem Durchrühren einstellt auf

10 l, enthaltend 15 g Naphthol pro Liter.

Zur Herstellung der Entwicklungsbrühe sollen
800 g Nitrosamin = ca. 1 Molek. Nitranilin mit
6 l Wasser von 20° C. angerührt, dann mit
370 g Salzsäure 30 %ig = 19 grädig = ca. 3 Molek. versetzt und gut durchgerührt werden, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, was nach ca. 10 Min. der Fall sein soll; dann sind
400 g essigsaures Natron = ca. 3 Molek. zuzugeben. Nach erfolgter Lösung wird mit Wasser verdünnt auf

10 l und vom vorhandenen Rückstand abfiltriert. Die Lösung entspricht ca. 14 g Nitranilin im Liter. Das Zirkular sagt, daß man nach diesem Verfahren vollere und feurigere Färbungen erzielen könne als nach der Einbad-Methode.

In einer Musterkarte A 790a wird ein nach diesem Verfahren auf Garn gefärbtes Rot bemustert.

Die Beize für das abgekochte oder gebleichte Garn unterscheidet sich von der im ersten Zirkular für Stückware vorgeschriebenen nur durch Weglassung des Tonerdenatrons; es soll 2 mal gebeizt und auf 100 % Zunahme geschleudert werden.

Das Trocknen soll bei 55° C. erfolgen.

Die Entwicklungsbrühe ist ebenfalls mit der oben für Stück empfohlenen übereinstimmend, enthält also ca. 14 g Nitranilin pro Liter.

Über die nötige Menge Standflotte wird nichts gesagt, die Stärke des Bades soll durch zeitweiliges Zugeben neuer Nitranilinlösung auf gleicher Höhe gehalten werden. (Da von der Verwendung einer entsprechend stärkeren Lösung für diesen Zweck nichts erwähnt wird, scheint sich diese Nachbesserung auch nur auf Ergänzung des Volumens mit gleichstarker Lösung zu beschränken; anscheinend handelt es sich nur um einen Laboratoriums-Versuch, ohne brauchbare Angaben für das Färben von Partien.) Das entwickelte Garn soll sofort gespült werden.

Ehe wir nun auf die später von seiten der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik herausgegebenen Vorschriften näher eingehen und anschließend daran die von mir ausgearbeiteten verbesserten Anwendungsmethoden besprechen können, ist es notwendig, daß wir uns etwas über die Herstellung und Zusammensetzung des Produktes informieren.

3. Analytische und theoretische Untersuchungen des Nitrosamins.

Das Nitrosamin kann für unsere Zwecke als das Natronsalz des Diazo-Nitranilins aufgefaßt werden; es entsteht durch Zusatz der möglichst konzentrierten Diazolösung zu abgekühlter, starker und überschüssiger Natronlauge, wobei es sich gewissermaßen aussalzt. Da das Nitrosamin in reinem Wasser ziemlich löslich ist, läßt sich der Laugenüberschuß aus dem Niederschlage nur zum Teil herauswaschen, weshalb das im Handel befindliche Produkt stets schwach alkalisch reagiert und freies Alkali enthält.

Die Titration ergibt einen Nitranilingehalt von 17,5—18,4, im Durchschnitt 18 % Nitranilin, was mit den vorhin angestellten Berechnungen, die 18,25 % lieferten, ziemlich gut übereinstimmt. Werner gibt in der bereits zit. Arbeit den Nitranilingehalt mit 17,75 % an.

Bei der Bildung eines Nitrosamins kann 1 Molek. diazotiertes Nitranilin = 138 g 1 Molek. $NaOH = 40$ g binden. Die Analyse ergibt nun aber in 100 Teilen Nitranilin-Teig

0,336 % freies Ätznatron und daneben
6,200 „ Ätznatron an organische Substanzen gebunden, zusammen

6,536 % $NaOH$.

6,2 „ $NaOH$ würden nun aber einer Nitranilinmenge von 21,39 % entsprechen,

5,2 „ $NaOH$ entfallen davon auf die vorhandenen 18 % Nitranilin und es bleibt somit

1 % $NaOH$ gebunden an eine organische Substanz, die 3,39 % Nitranilin äquivalent ist und wahrscheinlich nichts anderes sein dürfte als das durch Zersetzung des Diazokörpers entstandene Nitrophenol.

Wir haben also 5,2 % $NaOH$, gebunden an 18 % Nitranilin, und 1,336 „ $NaOH$, das teils frei, teils an andere organische Substanzen gebunden ist.

Theoretisch braucht man nun so viel Säure, um zunächst das freie und das an Zersetzungsprodukte gebundene Ätznatron zu sättigen, ferner, um dem Nitrosaminkörper sein Natron zu entziehen und in Salz überzuführen, und endlich, um den hierdurch frei gewordenen Diazokörper selbst in ein Salz der Säure zu verwandeln. Somit brauchen wir, abgesehen von der ersten Quote, doppelt soviel Äquivalente Säure, als das Diazonitranilin Natron in Form des Nitrosamins gebunden hat, also ebensoviel, als ob wir 1,336 + 5,2 + 5,2 = 11,74 % Ätznatron abzusättigen hätten, wozu 10,71 % HCl-Gas bezw. 100 %ige Salzsäure nötig wären.

Dies entspricht bei einer Stärke von

19^0 Bé. = 30 %ig 35,7 g Salzsäure 30 %ig,
20^0 Bé. = 32 %ig 33,5 g Salzsäure 32 %ig.

Nach der ersten Vorschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik kommen auf 100 g Nitrosamin 46 g Salzsäure 30 %ig, während ein späteres Rezept hierfür eine Menge von 37,5 g Säure von 20^0 Bé. = 30 %ig vorschreibt. Da nun aber bei reiner Säure 20^0 einem Gehalt von 32 % entspricht, so ist diese Angabe ungenau, aber auf jeden Fall ist ein Säure-Überschuß vorhanden, und zwar entweder

37,5 — 35,7 = 1,8 g Säure von 30 % = 0,54 g HCl-Gas oder aber sogar
37,5 — 33,5 = 4 g Säure von 32 % = 1,28 g HCl-Gas.

Rechnet man anstatt auf 100 g Nitrosamin = 18 g Nitranilin auf 1 Molek. des letzteren, so hat man überall die 138 : 18 = 7,7fache Menge zu nehmen.

Es beträgt somit pro Molekül Nitranilin das freie und an Zersetzungsprodukte gebundene Ätznatron 10,234 g, also fast genau $^1/_4$ Molek. und braucht daher zum Neutralisieren auch $^1/_4$ Molek. Salzsäure.

Zur Überführung von 1 Molek. Nitrosamin in salzsauren Diazokörper sind 2 Molek. Salzsäure nötig; der Überschuß beträgt nach der ersten Vorschrift 28,8 g HCl-Gas = ca. $^3/_4$ Molek., während er bei der späteren Vorschrift je nach Annahme der Säurestärke entweder

4,14 g HCl-Gas = 0,113 Molek. oder aber
9,81 g HCl-Gas = 0,27 Molek. Salzsäure entspricht.

Somit braucht man für 1 Molek. Nitrosamin (= 767 g Teig 18 %ig) nach Vorschrift der Fabrik 2,36—2,53 Molek. Salzsäure.

Was die Acetatmenge betrifft, so betrug dieselbe in der ersten Vorschrift die Hälfte vom Nitrosamin, während in der folgenden Vorschrift nur noch, entsprechend dem geringeren Säure-Überschusse, der dritte Teil vom Gewichte des Nitrosamins angegeben ist. Dies macht pro Molekül Nitrosamin 256 g essigsaures Natron = 1,88 Molek. Davon braucht man zur Umsetzung des Diazokörpers 1 Molek., so daß 0,88 Molek. übrig blieben, von denen weitere 0,11—0,27 Molek. von der überschüssigen Salzsäure verbraucht werden, während 0,77—0,65 Molek. Acetat als Überschuß im Bade bleiben. Nimmt man die letztere Zahl als Grenze, so könnte man das Acetat pro 100 g Nitrosamin reduzieren von 33,3 auf 22,53 g, also fast um $^1/_3$ der Menge.

Jedenfalls ist darauf zu achten, daß beim Bereiten der Entwicklungsbrühe anfangs die Säure in kleinem Überschusse ist, weil man bei Nitrosamin-Überschuß trübe Lösungen erhält, die sich rasch verändern und zersetzen, welche Beobachtung mich auch zu einer Verbesserung der Arbeitsweise führte.

4. Nitrosaminlösung nach Werner.

Werner gibt in der beim Nitranilin (No. 13) und Nitranilin N (No. 26) erwähnten Arbeit für die Herstellung von Diazolösungen aus Nitrosamin folgende Verhältnisse an:

8 kg Nitrosamin-Teig (= 1420 g Nitranilin = 10,3 Molek.),
60 l Wasser 20° C.,
3,7 l Salzsäure 22grädig = 42,5 Molek. lösen und einstellen auf
80 l, neutralisieren mit
5 kg essigsaurem Natron (= 37 Molek.) gelöst auf
20 l Wasser, gibt
100 l Diazolösung mit 14,2 g Nitranilin pro Liter.

Was die Molekular-Verhältnisse betrifft, so haben wir bei
10,3 Molek. Nitrosamin einen Verbrauch von
23,2 Molek. Salzsäure für freies und gebundenes Alkali und den Diazokörper, so daß demnach
19,3 Molek. Salzsäure frei bleiben, also ein großer Überschuß. Zur Abstumpfung desselben und zur Umsetzung mit dem Diazokörper werden
29,6 Molek. essigsaures Natron verbraucht. Es bleiben somit noch
7,4 Molek. essigsaures Natron als Überschuß.

5. Nitrosaminrot auf Baumwollgarn; Zirkular No. 679 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

In diesem Zirkular, welches der oben gegebenen ersten Vorschrift bald folgte und diese in einigen Punkten bezüglich der Mengenverhältnisse von Säure und Acetat verbesserte, wird ein ausführliches Rezept zum Färben von 50 Pfd. Garn gegeben. Das Garn soll alkalisch ausgekocht und, wenn es nicht gebleicht wird, getrocknet, nach dem Bleichen aber nur geschleudert werden.

Grundierungs-Ansatz: 650 g Beta-Naphthol gemahlen sollen mit
650 g Natronlauge 38—40 grädig und
2000 g Türkischrotöl F unter Zusatz von Wasser
gelöst und eingestellt werden auf 23 l, entsprechend 28,3 g Naphthol pro Liter.

Bezüglich des Rotöls wird auf die Wichtigkeit, reines Natronöl zu haben und kein Ammoniak zum Klären zu benutzen, hingewiesen.

Allerdings wird auch die unpraktische Methode empfohlen, das Naphthol erst mit der Lauge zu mischen und nachträglich das heiße Wasser zuzugeben.

Als Standflotte wird vorgeschrieben: 7,5 l dieser Naphthollösung und
7,5 l lauwarmes Wasser
15,0 l mit 14,2 g Naphthol pro Liter.

Daß dieser Ansatz, sowie die folgende Art der Nachbesserung nur für geschleudertes, feuchtes Garn, nicht aber auch für getrocknetes, ungebleichtes gilt, wird im Zirkular allerdings nirgends bemerkt.

Man soll nun das Garn zweipfündig passieren und je 600 ccm Naphthollösung nachbessern, wobei das Volumen ziemlich konstant bleiben soll. Ob dies auch bezüglich der Stärke der Fall ist, ist eine andere Frage; es würde dies voraussetzen, daß 2 Pfd. geschleudertes Garn noch 600 ccm Wasser enthalten und nach dem Abwinden 1200 ccm Brühe aus der Terrine mitnehmen.

Ist dies nicht der Fall, so wird je nach den relativen Verhältnissen auch eine Konzentrationsänderung stattfinden. Um diesen Fehler auszugleichen, soll die Partie hierauf in derselben Reihenfolge, aber ohne Nachbesserung nochmals durchgenommen werden.

Es wird noch bemerkt, daß ungenügend langes oder unvollständiges Imprägnieren gelbere Nuancen, sowie helle Streifen und Flecken verursacht.

Das Egalisieren soll am besten durch Schleudern erfolgen, wobei die Trommel mit Holz oder Stoff auszukleiden ist. Unter Umständen könne man auch durch dreimaliges Winden egalisieren, doch wird aufmerksam gemacht, daß bei zu schwachem Winden oder Schleudern durch örtliche Anhäufung der Beize bräunliche Streifen entstehen können. Die Beize soll nach Passage von 50 Pfd. weggeschüttet und durch frische ersetzt werden. Egalität und Blaustich sei in erster Linie von der Grundierung abhängig.

Nach den angegebenen Gewichtsverhältnissen sollen 2 Pfd. gebleichtes Garn trocken 800 g, geschleudert vor dem Beizen 1400—1440 g wiegen, also 600—640 ccm Wasser enthalten. Nach dem Beizen geschleudert soll das Gewicht 1480—1600 g sein, so daß diese 2 Pfd. Garn 680—800 ccm Beize, entsprechend 9,5—11,2 g Naphthol, enthalten. Jedenfalls ist dies ein sehr schwaches Schleudern.

Bezüglich des Trocknens werden die bekannten Vorsichtsmaßregeln angeführt und speziell kontinuierliche Maschinen empfohlen.

Hauptsächlich interessiert uns aber die Entwicklungsbrühe:

2400 g Nitrosamin in Teig (= 4320 g Nitraninilin) sollen in einem Holzgefäß mit
15 l Wasser von 18° C. gemischt und dann unter Rühren
900 g Salzsäure von 20° Bé. = 30% (richtiger 32%?) zugesetzt werden. Hierbei bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der sich in ca. 10 Min. bis auf etwas rostgelben Schaum gelöst haben soll, welchen man durch Filtrieren oder Abschöpfen entfernt. Vor Gebrauch setzt man die vorbereitete Lösung von
800 g essigsaurem Natron in
10 l Wasser zu und verdünnt auf
32 l, entsprechend 13,5 g Nitranilin pro Liter.

Die Temperatur soll nicht unter 15° sein, keinesfalls aber 22° C. übersteigen. Wenn durch das nicht abgekühlte Garn gegen Ende der Enwicklung die Temperatur steigt, tritt eine Zersetzung ein, wodurch die Farbe gelber und das Garn fleckig wird.

Da das Entwickeln von 50 Pfd. Garn höchstens 1 Stunde dauert und kaum eine so starke Erhitzung der Brühe bewirken kann, läßt diese Bemerkung schließen, daß es eine Erschöpfung der Brühe ist, welche diese Fehler gibt. Um so mehr, als hierauf gesagt wird, daß die mit essigsaurem Natron versetzte Lösung nicht länger wie 9—10 Std. aufbewahrt werden sollte.

Die Standflotte zum Entwickeln besteht aus:

7 l Diazolösung = 94,5 g Nitranilin,
8 l Wasser von 20° C., somit
15 l Standflotte mit 6,3 g Nitranilin pro Liter, was jedenfalls eine ziemlich schwache Brühe ist. Man soll zweimal hintereinander passieren, dazwischen und nachher abwinden und pro 2 Pfd. mit 1 l Diazolösung nachbessern.

Das Garn soll sofort nach dem Entwickeln gespült werden, dann geseift mit 1200 g Seife in 350 l Wasser ca. 1/4 Std. bei 60° C. Für blauere Nuancen

soll man anstatt Marseiller Seife Schmierseife nehmen oder ein zweites Bad mit 5 kg Türkischrotöl F (= 10 %/₀ vom Garngewicht!!) und 600 g kalzinierter Soda ebenfalls 60—70° C. warm geben.

Als Materialpreis wird pro Pfund 9—9,5 Pf. angesetzt.

Kontrollieren wir zunächst mit Hilfe der einfachen Nachbesserungsformel die Nachbesserung, so finden wir, je nachdem wir das Schleudern nach dem Naphtholieren mit 680 oder 800 ccm annehmen:

$$n_3 = 9{,}5 \text{ bis } 11{,}2, \quad n_6 = 6{,}3, \quad n_x = 13{,}5,$$
$$n_4 = 9{,}1 \text{ bis } 10{,}75, \quad V_2 = 15, \quad s = 1.$$

a) $n_x = 6{,}3 + 9{,}1 - \frac{9{,}1}{15} = 14{,}8$ gegen 13,5, bezw.

b) $n_x = 6{,}3 + 10{,}75 - \frac{10{,}75}{15} = 16{,}3$ gegen 13,5.

Die Nachbesserung ist also in beiden Fällen zu wenig, die Konzentration muß sinken, und zwar sind die Grenzwerte für $n_6 = 5$ bezw. 3,5 g. Um nun aber c_{25} zu finden, brauchen wir die allgemeine Formel:

$$\varphi = \frac{14}{15} = 0{,}933, \quad \varphi^{25} = 0{,}175, \quad 1 - \varphi^{25} = 0{,}825.$$
$$c_{25} = 6{,}3 \,.\, 0{,}175 + (13{,}5 - n_4 \,.\, \varphi) \,.\, 0{,}825 = 1{,}1 + 11{,}2 - 0{,}77\, n_4.$$

Für $n_4 = 9{,}1$ gibt dies $c_{25} = 5{,}3$,
$n_4 = 10{,}75$ gibt dies $c_{25} = 4{,}1$ g.

Im letzteren Falle sinkt das Bad auf $^2/_3$ der Stärke, nun ist es uns begreiflich, daß man gegen das Ende schon viel gelbere Nuancen erhielt. Der Grund lag nicht in der Bildung von Zersetzungsprodukten, sondern in der abnehmenden Konzentration des Entwicklungsbades.

Die in Aussicht gestellten Vorzüge des Nitrosamins gegenüber dem Nitranilin veranlaßten viele Färbereien, welche sich bisher von dem Diazotieren mit Eis hatten abschrecken lassen, Versuche über Einführung des Rot zu machen, und als eine bekannte Chemnitzer Färberei die Farbe als Diamantrot offerierte, interessierten sich auch die Etablissements im Voigtlande dafür und richteten sich darauf ein. Speziell die renommierte Firma J. G. Knopfs Sohn in Helmbrechts, die über Passier- und Trockenmaschine verfügte, wollte die Farbe in großen Posten herstellen; aber obwohl es im Winter 1904/5 sehr kalt war und die Beschaffung von Schnee und Eis keine Schwierigkeiten machte, bemühten sich drei Färbereitechniker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vergeblich, ein brauchbares egales Rot zustande zu bringen, worauf es mir dann leicht gelang, mit Nitranilinrot, das sich bei Verwendung von Schnee ausgezeichnet diazotierte, und unter Zusatz der nötigen Dextrinmengen Partien von 200—500 Pfd. anstandslos zu färben.

Ein anderer, ebenfalls tüchtiger und intelligenter Färber, F. Salomon in Rumburg, hatte sich das Verfahren für Nitrosaminrot auch schon etwas verbessert.

6. Modifiziertes Verfahren nach F. Salomon in Rumburg.

Das Garn wurde nur mit Lauge offen ausgekocht und geschleudert.

Für 100 Pfd. nahm er die doppelten Mengen, welche die Badische Anilin- und Soda-Fabrik für 50 Pfd. angibt, stellte aber die Grundierung

auf 52 l und verwendete Naphthol R, so daß die Grundierung pro Liter 25 g Naphthol R = 24,6 g Naphthol entsprach.

Die Terrinen-Standflotte bestand ebenfalls aus 7,5 l Wasser und 7,5 l Naphtholansatz, hatte also 12,3 g pro Liter. Die ganze Partie von 100 Pfd. wurde nun zweipfündig mit je $^3/_4$ l Nachbesserung passiert und dann geschleudert.

Das Trocknen erfolgte in einer Hänge, meistens über Nacht.

Zum Entwickeln wurde wieder der doppelte Ansatz der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, jedoch auf 57 l gestellt, verwendet, was einem Gehalt von 15 g Nitranilin pro Liter Diazolösung entsprach.

Die Standflotte bestand wieder aus je 7,5 l Wasser und Diazolösung, entsprach also einer Anfangsstärke von 7,5 g Nitranilin, und da wir die Grundierung um ca. $^1/_7$ schwächer haben, wie das Zirkular der Fabrik vorschrieb, so war auch n_1 proportional kleiner und können wir dessen Wert für die dortigen Verhältnisse mit höchstens 8,5 ansetzen, wofür dann die Nachbesserung sein müßte, wenn $s = 1$ l genommen wird: $n_x = 7{,}5 + \frac{8{,}5}{1} - \frac{8{,}5}{15} = 15{,}4$ statt 15.

Das Bad blieb also fast konstant, aber die Farbe war sehr unruhig schillernd.

Nachdem ich im Herbst 1895 jedoch schon in der Lage war, als Ersatz das Azophorrot der Höchster Farbwerke zu empfehlen, machte es mir auch gar keine Schwierigkeit, das Nitrosamin der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik dort zu ersetzen, und in der Folge auch fast bei allen Färbereien in Sachsen und Nordböhmen, die damit zu arbeiten versucht hatten.

Die Bemühungen der Vertreter und Techniker dieser Firma, durch neuerliche Versuche die Gleichwertigkeit ihres Produktes zu erweisen, waren meist vergeblich oder hatten gerade den entgegengesetzten Erfolg.

Ich erkannte jedoch rasch, daß weniger die Eigenschaften des Nitrosamins daran schuld hatten, als der gänzliche Mangel an Erfahrung und praktischem Sinn für die Beobachtung bei der Mehrzahl der Färbereitechniker dieser Firma, welche das verlorene Gebiet zurückgewinnen sollten.

Es ist dies wieder ein Beweis dafür, wie unsinnig das in vielen der großen Farbenfabriken befolgte Prinzip ist, junge Leute, die von einer Färbereischule oder vielleicht einer Anfangsstellung in irgend einen Betrieb kommen, nur in der Versuchsfärberei und im Laboratorium durch mehrmonatliches Ausführen von Probefärbungen nach Musterkarten und von Echtheitsproben zu Universalgenies auf allen Gebieten der Textilindustrie heranbilden zu wollen, worauf sie nun auf die Reise geschickt werden und unter den mannigfaltigsten Verhältnissen und in Fällen, wo sich die in der Branche erfahrenen Meister keinen Rat mehr wissen, rasch und sicher die Ursache der Fehler und Schwierigkeiten finden und Abhilfe schaffen sollen.

Die Gründe hierfür sind einerseits eine Sparsamkeit am unrichtigen Ort, weil es für beide Teile besser wäre, gar keinen Techniker zu schicken, wie solche, die ihrer Sache nicht sicher sind, andererseits aber der tatsächliche Mangel an Verständnis seitens der leitenden Persönlichkeiten, die sich fast niemals durch eigene Reisen und direkte Berichte der Techniker über die Verhältnisse informieren, sondern sich nur — hübsch bureaukratisch und hierarchisch — von den kaufmännischen Prokuristen und Färbereivorständen referieren lassen, welch letztere mit wenigen Ausnahmen zwar die Einbildung

haben, alles zu verstehen, sich aber doch so wenig sicher fühlen, daß sie ängstlich bestrebt sind, bei keinem ihrer Mitarbeiter das Gefühl der Selbständigkeit aufkommen zu lassen, sondern dieselben gleichsam wie Marionetten hin und her dirigieren.

Ich hatte in Höchst ebenfalls stets gegen die Auswüchse dieses bureaukratischen Systems zu kämpfen, obwohl ich durch meine Erfolge bewies, daß ich für mein Gebiet keinen allwissenden Vorgesetzten brauche.

Nachdem ich die Aufgabe hatte, gegen das Nitrosamin zu konkurrieren, lag es ja sehr nahe, daß ich mich auch mit dem Studium und der Ausbildung der Anwendung desselben beschäftigte, um zu sehen, unter welchen Verhältnissen es mir wirklich ernstliche Schwierigkeiten bereiten könnte.

Ich habe daher eine Reihe von Methoden ausgearbeitet, Diazobäder aus Nitrosamin herzustellen, wobei ich der Einfachheit halber eine Konzentration von 27—27,37 g Nitranilin pro Liter, entsprechend 150 g Nitrosamin 18 %ig, zugrunde legte. Diese Lösungen können dann an Stelle von Diazolösungen aus Nitranilin, die 28 bezw. 27,6 g von letzterem pro Liter enthalten sollen, verwendet werden und gestattet diese Art der Berechnung einen direkten Vergleich der Kosten äquivalenter Entwicklungsbrühen.

7. Mein Verfahren zur Herstellung von Diazolösungen aus Nitrosamin und Salzsäure.

15 kg Nitrosamin in Teig werden angerührt, bezw. teilweise gelöst mit
60 l Wasser von 18° C.

Dann bereitet man sich einige Zeit vorher die Mischung von
4,2 l = 4,956 kg Salzsäure 22grädig mit
5,870 l kaltem Wasser, welche nach dem Erkalten
10 l = 10,822 kg Säure von 10,9° Bé. = 16,35 % ergibt.

Beim weiteren Verdünnen dieser schwächeren Säure findet dann keine merkliche Erwärmung mehr statt, und hierdurch hat man eine Ursache, die zur Bildung von Zersetzungsprodukten führen kann, beseitigt, so daß man nun die Säuremenge ohne Gefahr rasch zusetzen kann. Damit sich das Nitrosamin sicher und vollständig löst, bleibt die Mischung unter öfterem Durchrühren 15 Min. stehen, worauf man die klare Lösung durch Abziehen möglichst vollständig von dem stets vorhandenen Rückstande trennt und letzteren erst durch Dekantieren, zuletzt am Filter mit

9,7—10 l kaltem Wasser auswäscht, um die darin enthaltene Lösung nicht zu verlieren. Man erhält im ganzen
85,7 l saure Diazolösung (A), welcher man zum Neutralisieren zugibt
5—3,333 kg essigsaures Natron und
2 kg Dextrin, beides zusammen gelöst in
9,8—11 l Wasser,
14,3 l Lösung B und somit A + B = 100 l Diazolösung für Primarot.

Die verwendete Säuremenge entspricht pro 100 g Nitrosamin 18 %ig

11,795 g HCl-Gas; davon werden nun
10,71 g verbraucht, so daß ein Überschuß von
1,085 g = 0,228 Molek., der also innerhalb der in der Originalvorschrift enthaltenen Grenzen liegt, frei bleibt.

Bei einem Zusatz von 1,88 Molek. Acetat bleiben somit 0,65 Molek. davon übrig und man kann die Acetatmenge auf $^2/_3$ reduzieren, also von 5 kg bis 3270 g herabgehen, doch halte ich es für sicherer, nicht unter 3,333 kg zu gehen, um immer noch einen kleinen Überschuß zu haben.

Hierdurch vermindern sich auch wieder die Herstellungskosten, und zwar betragen dieselben bei einem Nitrosaminpreise von 90 Pf. (die übrigen Preise sind so wie bei Nitranilinlösungen angewendet):

15 kg Nitrosamin à 0,90 M.	13,50 M.	
4,96 kg Salzsäure 22 grädig à 6 Pf. . . .	0,30 „	
2 kg Dextrin à 25 Pf.	0,50 „	
5 kg essigsaures Natron à 40 Pf.	2,00 „	
oder aber nur 3,333 kg davon 1,33	„	
Materialkosten pro 100 l:	15,63—16,30 M.	

8. Mein Verfahren zur Herstellung von Diazolösungen mit Schwefelsäure.

Obwohl die günstige Wirkung der Schwefelsäure auf die Haltbarkeit von Diazolösungen durch die Cassellaschen Diazotierungsvorschriften und die später mit Azophorrot, Nitrazol und Naphthylaminsalz S gemachten Erfahrungen bekannt waren, scheint es niemals von einem Techniker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik versucht worden zu sein, das Nitrosamin mit Schwefelsäure zu lösen. Ich bereitete daher folgenden Ansatz.

Anstatt 10,71 g Salzsäure-Gas braucht man 14,67 g Schwefelsäure 98%ig (also das Molekül mit 100 gerechnet), somit pro 150 g Nitrosamin 22,005 g, wozu man als Überschuß um $^1/_2$ g mehr, also 22,5 g nimmt. Dies entspricht pro 100 g Nitrosamin 0,33 g Schwefelsäure = 0,243 g HCl Gas, der Überschuß ist also kaum halb so groß wie jener beim Verfahren mit Salzsäure, jedoch genügend zur vollständigen Umsetzung.

Da sich Schwefelsäure beim Verdünnen stark erwärmt, muß man auch wieder eine Mischung mit Wasser vorher bereiten und abkühlen.

2250 g Schwefelsäure 66° Bé. = 1224 ccm geben mit
9104 g Wasser = 9104 ccm gemischt, nach dem Erkalten
11,354 kg verdünnte Säure = 10 l von 17,5° Bé., enthaltend 217 g H_2SO_4, oder 221,4 g Säure von 98% im Liter.[1])

[1]) Daraus ergibt sich, daß die 66 grädige Säure schwächer wie 98% ist und der tatsächlich vorhandene Überschuß nur 22.14 — 22,005 = 0,135 g H_2SO_4 beträgt, nicht 0,33 g, wie angenommen.

Man kann nun mit diesem Schwefelsäure-Ansatz, ebenso auch mit dem oben beschriebenen Salzsäure-Ansatz auf zweierlei Art arbeiten: Entweder man rührt, wie dies die Badische Anilin- und Soda-Fabrik vorschreibt, die Säure ins verdünnte Nitrosamin, wobei natürlich zuerst dessen Base allmählich entzogen und abgesättigt wird, während gleichzeitig daneben außer dem zersetzlichen freien Diazokörper auch noch unverändertes Nitrosamin (Natron) vorhanden ist, so daß jedenfalls sehr leicht Nebenreaktionen zwischen den letzteren zweien eintreten können.

Oder aber man verhindert diese Möglichkeit gründlich dadurch, daß man das verdünnte Nitrosamin in die Säure einrührt. In letzterem Falle ist nun die Säure von Anfang an in großem Überschusse, so daß das Nitrosamin aus der Natronverbindung sofort in ein Salz der Säure übergeführt wird und alkalisches Nitrosamin neben freiem Diazokörper nicht auftreten kann.

Dabei kann man das Einrühren auch langsam vornehmen und stets die Lösung abwarten, ehe man eine weitere Menge zugibt, sowie eine Erwärmung vermeiden. Die Säure ist in immer kleiner werdendem Überschusse bis zuletzt, während bei der ersten Methode die Mischung bis ganz zuletzt noch immer alkalisch bleibt.

Auch diese gewiß nicht gar zu ferne liegende Idee scheint keinem Koloristen oder Techniker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik jemals gekommen zu sein. Bei Versuchen im kleinen konnte ich zwischen den beiden Methoden keine wesentlichen Unterschiede in der erzielten Färbung konstatieren, was ja bei der Kürze der Zeit, in der man einige Liter mischt, begreiflich ist, während bei Herstellung von einigen Hektolitern Diazolösung sicher große Unterschiede auftreten werden (siehe S. 223).

Man kann die erhaltenen Lösungen der normalen Sulfate sogar ohne Acetatzusatz zum Färben benutzen, wobei man sehr gut haltbare Bäder erhält; doch sind die Färbungen wesentlich gelbstichiger wie bei Zusatz von essigsaurem Natron, weshalb ich letzteres auch beibehalten habe. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß man durch weitergehende Neutralisation mit schwach alkalischen Mitteln, z. B. Borax, noch bessere Resultate erzielt, doch liegen mir darüber keine Versuchsresultate vor.

Die Arbeitsweise mit Schwefelsäure ist dann folgende:

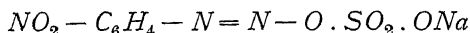
15 kg Nitrosamin-Teig (18 $^0/_0$ Nitranilin) werden angerührt mit
60 l Wasser von 18^0 C. und dann unter gutem Rühren die vorher bereiteten
10 l = 11,354 kg Schwefelsäure von 17,5^0 Bé. = 2250 g oder 1224 ccm konzentrierter 66 grädiger Säure mit 9104 ccm Wasser verdünnt zugesetzt, worauf man $^1/_4$ Std. unter öfterem Durchrühren stehen läßt, dann nach dem Absitzen die klare Lösung vom Schaum abzieht und denselben durch Anrühren mit ca.
12,2 l kaltem Wasser nochmals extrahiert und abfiltriert. Man erhält
85,7 l schwefelsaure Diazolösung, welche man mit der Acetat- und Dextrin-

lösung neutralisieren und fertig machen kann, wobei eine Reduktion der Acetatmenge um $^2/_5$ zulässig ist, wie wir sehen werden.

5—3 kg essigsaures Natron und
2 kg Dextrin, zusammen gelöst in
9,8—11,2 l Wasser, gibt

14,3 l Lösung B, so daß die Mischung von A + B wieder 100 l mit einem Nitranilingehalt von 27 g ergibt.

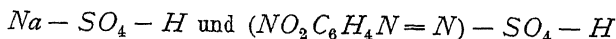
Vor Zusatz der Acetatlösung kann man in der Lösung das Diazonitranilinsalz des sauren schwefelsauren Natrons

$$NO_2 - C_6H_4 - N = N - O \,.\, SO_2 \,.\, ONa$$

annehmen, welches sich nachher in normales Natriumsulfat und essigsauren Diazokörper umsetzt. Da man ja beim Azophorrot mit diesem Körper arbeitet, erscheint seine Verwendung auch hier möglich. Was die Reduktion der Acetatmenge betrifft, so hätten wir zur Absättigung eines Überschusses von 0,33 g Schwefelsäure und zur Umsetzung von 6,5 g Schwefelsäure pro 100 g Nitrosamin notwendig 18,6 g essigsaures Natron, also für 150 g 27,9 g, so daß wir bei 30 g schon einen Überschuß haben. Da der Säure-Überschuß aber nur 0,135 g ist, brauchen wir für 6,64 g H_2SO_4 eigentlich nur 18,06 g Acetat pro 100 Nitrosamin = 27,1 g für 150 Nitrosamin. Bezüglich der Kalkulation haben wir

15 kg Nitrosamin à 0,90 M.	13,50 M.
2250 g Schwefelsäure à 10 Pf.	0,23 „
2 kg Dextrin à 25 Pf.	0,50 „
3 bezw. 5 kg essigsaures Natron à 40 Pf.	1,20—2,00 „
100 l Diazolösung kosten an Material somit	15,43—16,23 M.

9. Umgekehrtes Verfahren mit Schwefelsäure.

Wenn man zur überschüssigen Schwefelsäure allmählich Nitrosamin zusetzt, so kann man annehmen, daß sich anfangs nur saure Sulfate bilden, solange noch nicht die Hälfte der berechneten Menge darin ist, wobei eine molekulare Mischung von

$$Na - SO_4 - H \text{ und } (NO_2C_6H_4N = N) - SO_4 - H$$

auftritt, welche dann bei weiterem Nitrosaminzusatz auf dieses einwirkt, indem wahrscheinlich das stärker saure Sulfat des Nitrodiazokörpers sich mit dem Natron als der stärkeren Base verbindet, während der Diazokörper sich mit dem weniger stark saurem $NaHSO_4$ absättigen muß, so daß man schließlich alles als Doppelsalz hat. Der kleine Säure-Überschuß kann von dem aus freiem Alkali entstandenen Na_2SO_4 ebenfalls unter Bildung von $NaHSO_4$ aufgenommen werden, so daß wir neben sauren Salzen gar keine freie Säure haben.

Die Arbeitsweise ist demnach folgende:

10 l = 11,354 kg Schwefelsäure 17,5° Bé. = 2250 g oder 1224 ccm Säure 66grädig mit 9104 ccm Wasser verdünnt und gekühlt werden gemischt mit
10 l kaltem Wasser und dann das vorher angerührte Gemisch aus
15 kg Nitrosamin und
60 l kaltem Wasser rasch eingerührt. Man rührt noch $^1/_4$ Std. durch, läßt klären, zieht die Lösung ab und wäscht den Rückstand mit
6 l Wasser aus, filtriert und erhält hierdurch
90 l saure Diazolösung A, die, wenn man ohne Acetat arbeiten will, nur noch
2 kg Dextrin gelöst in
9 l Wasser braucht, um fertig zu sein. Man hat also
10 l Dextrinlösung B, zusammen A + B = 100 l Diazolösung.
100 l kosten hierbei an Material nur 14,23 M.

Wie bereits bemerkt, ergibt eine solche Diazolösung beim Färben ein gelberes Rot, doch dürfte schon ein geringer Zusatz von einem schwach alkalischen Mittel, wie z. B. Borax, hierbei von Vorteil sein.

Daß bei dieser Art der Lösung weniger Rückstand bleibt, sieht man aus dem geringeren Bedarf an Waschwasser.

Jedenfalls ist es interessant, daß von seiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik anscheinend gar keine Versuche in dieser Richtung gemacht wurden, da ich doch sonst auf meinen Reisen irgendwo etwas darüber hätte hören müssen, so wie ich ja auch die fortschreitenden Versuche und Verbesserungen bei anderen Firmen verfolgen konnte.

10. Herstellung eines Azophorrot-Ersatzes aus Nitrosamin.

Ich ging nun noch einen Schritt weiter und versuchte, ob es möglich sei, aus Nitrosamin eine Diazolösung herzustellen, welche sich in ihren Eigenschaften dem Azophorrot der Höchster Farbwerke noch mehr nähert, indem ich dasselbe mit schwefelsaurer Tonerde kombinierte.

Dies kann nun in verschiedener Weise geschehen:

a) Man setzt zum Nitrosamin zuerst die Schwefelsäure und hierauf die Tonerde;
b) man rührt das Nitrosamin in die Säure ein und gibt dann die Tonerde zu und
c) man rührt das Nitrosamin in die Mischung von Schwefelsäure und Tonerde ein.
d) Weniger zweckmäßig wäre es, die Mischung von Schwefelsäure und Tonerde zum Nitrosamin zu geben, weil hierbei anfangs in der alkalischen Brühe Tonerdefällungen eintreten müßten.

Bei den Varianten a und b muß man die Säuremenge in der früheren Höhe haben, damit die Brühe bereits nicht mehr alkalisch ist, wenn die

Tonerdelösung dazu kommt, sonst gibt es wieder Fällungen; dagegen kann man bei c eine Reduktion der Säuremenge eintreten lassen, weil die überschüssige schwefelsaure Tonerde auch einen Teil ihrer Säure abgeben kann. Bei a und b wäre dies höchstens in der Weise ausführbar, daß man die noch alkalische Mischung von Nitrosamin und der verminderten Säuremenge in die Tonerdelösung einrührt. Jedenfalls würde aber dadurch die Manipulation umständlicher, und es erscheint somit die Variante *c* als die geeignetste, um Lösungen zu liefern, die das Azophorrot mit beliebiger Annäherung ersetzen können, da man es ganz in der Hand hat, die Mengen Schwefelsäure und schwefelsaurer Tonerde nach Bedarf zu wählen.

Auf 14 g Nitranilin kann man 14—28 g schwefelsaure Tonerde zusetzen, doch genügt schon die gleiche Menge, da man nicht einzudampfen braucht. Um bequem arbeiten zu können, bereitet man sich in Vorrat eine möglichst konzentrierte Lösung von schwefelsaurer Tonerde, indem man

5 kg guter schwefelsaurer Tonerde (Giuldini, Curtius oder Rademacher) in
7,254 l kochendem Wasser löst, wodurch man nach dem Erkalten

10 l = 12,254 kg einer Tonerdesulfatlösung von 27° Bé. erhält.

Die Arbeitsweise ist dann weiter folgende:

10 l Schwefelsäure 17,5° Bé. = 2250 g Schwefelsäure 66grädig werden mit
5,4—10 l schwefelsaurer Tonerdelösung 27° Bé. = 2,7—5 kg Sulfat und
4,6—0 l Wasser gemischt und weiterhin unter Rühren die Mischung von
15 kg Nitrosamin und
60 l kaltem Wasser eingetragen, worauf man klären läßt. Nach dem Abziehen der Lösung wird der Rückstand mit
4,6 l kaltem Wasser gewaschen und das Filtrat mit der ersten Lösung vereinigt, wodurch man zusammen

90 l saure Diazolösung A erhält, die man mit
2 kg Dextrin gelöst in
9 l Wasser auf

10 l Dextrinlösung B verdickt und 100 l fertiger Diazolösung erhält.

Die Kosten betragen hierbei um den Preis der Tonerde mehr wie beim vorigen Beispiele, und wenn wir das Kilo schwefelsaurer Tonerde mit 15 Pf. annehmen, so kosten die 100 l Lösung 14,65—15 M.

Inwiefern man hierbei nun durch weitere Reduktion der Säuremengen noch bessere Resultate zu erzielen imstande ist, wäre durch Versuche im großen zu ermitteln. Außerdem wird nach den beim Färben mit Azophorrot gemachten Erfahrungen zu schließen, ein kleiner Zusatz von Borax, um die Tonerde in ein Sulfo-Borat zu verwandeln, ebenfalls von Nutzen sein; doch ging eine so weitläufige Ausarbeitung des Problems über die mir zur Verfügung stehende Zeit und Gelegenheit hinaus, so daß ich es mir vorbehalte, später nochmals darauf zurückzukommen.

Infolge der schaumigen und voluminösen Beschaffenheit des beim Lösen von Nitrosamin bleibenden Rückstandes ist der Bedarf an Waschwasser bei den einzelnen Methoden etwas verschieden.

Auf Grund der Analysen von Azophorrot, die wir in dem diesbezüglichen Kapitel noch eingehender besprechen werden, ergibt sich zur Imitation einer Azophorrotlösung mit Nitrosamin folgendes Verfahren:

Beim Azophorrot haben wir auf 138 g Nitranilin 276 g schwefelsaure Tonerde oder auf 25 g Nitranilin 50 g Tonerdesulfat. Wenn wir von dem beim Eindampfen stattfindenden Verlust von ca. 1,5 % Nitranilin absehen, erhalten wir daraus 100 g Azophorrot mit einem Nitranilingehalte von 25 % (bezw. 23,5 %).

Auf 150 g Nitrosamin = 27 g Nitranilin brauchen wir demnach 54 g Tonerdesulfat oder, wenn wir auf den Eindampfverlust auch noch Rücksicht nehmen wollen, 57,45 g Sulfat. Beim Azophorrot sind von der schwefelsauren Tonerde pro Molek. = 665 g, 0,45 Molek. = 0,9 Äquiv. der Säure = 45 g Schwefelsäure 98%ig neutralisiert. Beim Nitrosamin muß daher die Säuremenge um ebensoviel vermindert werden. Eine Partie von 15 kg Nitrosamin (18%ig), enthaltend 2700 g Nitranilin, erfordert 5,4 bezw. 5,745 kg Tonerdesulfat und somit beträgt die abzubrechende Menge, welche der 665 : 45 = 14,78ste Teil der Tonerdesulfatmenge ist, 366,8 bezw. 388,8 g. Ferner ist noch zu berücksichtigen, daß wir beim Nitrosamin einen kleinen Säureüberschuß haben. Derselbe beträgt pro 150 g Nitrosamin im Minimum 0,135 g oder pro 15 kg Nitrosamin 13,5 g, weil die Stärke der Säure im Handel meistens unter 98 % ist, wie wir auf S. 220, (Anmerkung) gesehen haben.

Das abzubrechende Säurequantum erhöht sich hierdurch auf 380 bezw. 402 g konzentrierte Schwefelsäure 66grädig und es blieben uns nur übrig

1870 bezw. 1848 g Schwefelsäure 66grädig oder
8310 bezw. 8215 ccm von der verdünnten, 17,5grädigen Säure.

Mit Hilfe dieser Daten können wir nun den Ansatz berechnen:

8310 ccm (bezw. 8215 ccm) Schwefelsäure von 17,5° Bé. werden mit
10,8 l (bezw. 11,490 l) schwefelsaurer Tonerdelösung von 27° Bé. gemischt und dazu das vorher bereitete Gemisch von
15 kg Nitrosamin (18 % Nitranilingehalt) und
60 l Wasser von 18° C. eingerührt; man läßt klären, zieht ab und wäscht mit
5,5 bezw. 4,9 l Wasser nach, filtriert und erhält
90 l einer neutralisierten Diazolösung, welche in ihrer Zusammensetzung somit genau der beim Azophorrot vorkommenden Brühe entspricht.

2 kg Dextrin in
9 l Wasser gelöst als
10 l Dextrinlösung zuletzt noch zugegeben, liefert endlich
100 l Azophorrot-Ersatzlösung mit 27 g Nitranilin pro Liter,
also genau so stark, wie wenn man 112 g Azophorrot gelöst und neutralisiert hat. Nach den dort gemachten Erfahrungen wäre wahrscheinlich ein Zusatz von 1000—1120 g Borax zur fertigen Lösung von Vorteil.

Der Zusatz der Boraxlösung kann vor oder nach dem Filtrieren erfolgen; man nimmt dann zum Anrühren des Nitrosamins nur 50 l Wasser, um 10 l für die Boraxlösung zu haben.

Was die Kosten einer solchen Azophor-Ersatzlösung betrifft, so betragen sie, wenn man die gleichen Preise zugrunde legt und Borax mit 40 Pf. rechnet:

15 kg Nitrosamin à 0,90 M.	13,50 M.
1,870 kg Schwefelsäure 66° Bé. à 0,10 M. .	0,19 „
5,75 kg schwefelsaure Tonerde à 0,15 M. .	0,87 „
2 kg Dextrin à 0,25 M.	0,50 „
eventuell 1100 g Borax à 0,40 M. . .	0,44 „
Somit kosten 100 l fertiger Lösung	15,50—15,06 M.

Auf Grund dieser Methoden habe ich nun gleichfalls unter der Voraussetzung von Prima-Farben und ausreichender Nachbesserung eine Reihe von Tabellen berechnet, die ich im folgenden wiedergebe. Die überall beigefügten Preise gestatten einen raschen Vergleich mit den Kosten der entsprechenden Lösungen aus Nitranilin, die wir bereits im vorigen Kapitel kennen gelernt haben.

Von einer Ausdehnung auf Arbeitsmethoden mit schwächeren Brühen habe ich abgesehen, da mir hierfür keine genügende Erfahrung über die Schnelligkeit, mit welcher sich aus Nitrosamin bereitete Diazolösungen in großer Verdünnung und bei Gegenwart höherer Dextrinmengen zersetzen können, zu Gebote stand, während andererseits bei Gelegenheit der Versuche über den Einfluß von Verdickungsmitteln die größere Empfindlichkeit des mit Salzsäure gelösten Nitrosamins gegen Dextrin-Verdickung im Vergleich mit dem Verhalten des Azophorrot konstatiert worden war.

Wenn ich auch in manchen Orten hörte, daß man mit wesentlich geringeren Mengen Nitrosamin arbeite, so glaubte ich dies nicht immer; denn einerseits gedachten manche Konsumenten auf diese Weise ein billigeres Offert zu erlangen, wenn sie mir zeigten, wie billig sie schon arbeiten, andererseits mag es auch oft der Fall gewesen sein, daß die Betreffenden von ihren Färbern nicht richtig über den Verbrauch informiert wurden. Jedenfalls kann man im großen und ganzen sagen, daß die Verwendbarkeit der aus Nitrosamin hergestellten Entwicklungsbäder an dieselben Grenzen gebunden ist, wie sie bei Paranitranilin gelten, und daß man in zu schwachen und ungenügend nachgebesserten Bädern auch keine anständigen Farben erzielen kann.

II. Tabelle der Entwicklungsansätze für 250 Pfd. Ia-Farbe diverser Stärken von Hand aus Nitrosamin, Salzsäure und Acetat.

Stärke:	normal	$-{}^1/_{11}$	$-{}^2/_{11}$	$-{}^3/_{11}$	$-{}^4/_{11}$
Nitrosamin 18 % . . . kg	15,750	14,320	12,890	11,455	10,025
Wasser 18° C. l	63	57,3	51,55	45,82	40,1
Salzsäure 22° Bé. . ccm	4410	4009	3608	3207	2806
Salzsäure 22° Bé. . . g	5204	4731	4258	3785	3312
Wasser . . . . ccm	6160	5600	5040	4480	3920
oder Salzsäure 10,9° Bé. l	10,500	9,545	8,590	7,635	6,680
oder Salzsäure 10,9° Bé. kg	11,363	10,033	9,297	8,264	7,231
Waschwasser l	10,5	9,6	8,6	7,6	6,7
Kaltes Wasser. l	—	8,2	16,4	24,5	32,75
Portion A l	90	90	90	90	90
Materialkosten. . . . . . M.	14,49	13,17	·11,85	10,53	9,21
Normale Acetatmenge. Essigs. Natron . g	5250	4773	4296	3820	3342
Normale Acetatmenge. Dextrin. . . . . . kg	2,100	2,290	2,482	2,673	2,864
Normale Acetatmenge. Wasser l	10,29	10,53	10,77	11,01	11,25
Normale Acetatmenge. Portion B l	15	15	15	15	15
Normale Acetatmenge. Materialkosten . M.	2,63	2,48	2,34	2,20	2,06
Reduzierte Acetatmenge. Essigs. Natron . g	3500	3182	2864	2546	2228
Reduzierte Acetatmenge. Dextrin. . . . . . kg	2,100	2,290	2,482	2,673	2,864
Reduzierte Acetatmenge. Wasser l	11,52	11,65	11,77	11,90	12,03
Reduzierte Acetatmenge. Portion B l	15	15	15	15	15
Reduzierte Acetatmenge. Materialkosten . M.	1,93	1,85	1,77	1,69	1,61
Diazolösung A + B . . l	105	105	105	105	105
Kosten bei norm. Acetat M.	17,12	15,65	14,19	12,73	11,27
„ „ reduz. „ M.	16,42	15,02	13,62	12,22	10,82
Terrinenansatz. Diazolösung . . . l	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Terrinenansatz. 12,5 l Lösg. C Wasser l	12,375	12,363	12,352	12,340	12,328
Terrinenansatz. 12,5 l Lösg. C Dextrin g	250	273	295	318	341
Terrinenansatz. Standflotte l	25	25	25	25	25
Terrinenansatz. Wert d. Dextrins M.	0,06	0,07	0,075	0,08	0,085
Bedarf für Nachbesserung .	Für $s = {}^3/_4$ l nötig 124 × 0,75 l = 93 l Diazolösung.				
Norm. Acetat. Ges.-Mat.-Kosten M.	17,18	15,72	14,27	12,81	11,36
Norm. Acetat. Preis pro Pfund Pf.	6,85	6,3	5,7	5,1	4,5
Reduz. Acetat. Ges.-Mat.-Kosten M.	16,48	15,09	13,70	12,30	10,91
Reduz. Acetat. Preis pro Pfund Pf.	6,6	6	5,5	4,9	4,3

12. Tabelle der Entwicklungsansätze für 500 Pfd. Ia-Farbe diverser Stärken auf der Passiermaschine mit Salzsäure und Acetat.

Stärke:	normal	— 1/11	— 2/11	— 3/11	— 4/11
Nitrosamin 18 % . . . kg	30,000	27,275	24,545	21,820	19,090
Wasser 18° C. l	120	109,1	98,2	87,3	76,4
Salzsäure 22° Bé. . ccm	8400	7637	6873	6110	5346
Salzsäure 22° Bé. . . g	9912	9011	8110	7209	6308
Wasser l	11,74	10,67	9,61	8,54	7,47
oder Salzsäure 10,9° Bé. l	20	18,182	16,364	14,546	12,728
oder Salzsäure 10,9° Bé. kg	21,644	19,677	17,709	15,742	13,774
Waschwasser l	20	18,2	16,4	14,5	12,75
Kaltes Wasser l	—	15,6	31,2	46,8	62,4
Portion A l	171,4	171,4	171,4	171,4	171,4
Materialkosten . . . . . M.	27,60	25,09	22,58	20,07	17,56
Normale Acetatmenge. Essigs. Natron . kg	10	9,09	8,18	7,275	6,365
Dextrin . . . . . kg	4	4,36	4,73	5,09	5,46
Wasser l	19,6	20,06	20,51	20,97	21,43
Portion l	28,6	28,6	28,6	28,6	28,6
Materialkosten . M.	5,00	4,73	4,45	4,18	3,91
Reduzierte Acetatmenge. Essigs. Natron . kg	6,667	6,06	5,455	4,85	4,245
Dextrin . . . . . kg	4	4,36	4,73	5,09	5,46
Wasser l	22	22,25	22,5	22,75	23
Portion l	28,6	28,6	28,6	28,6	28,6
Materialkosten . M.	3,67	3,52	3,37	3,22	3,07
Diazolösung A + B . . l	200	200	200	200	200
Kosten bei norm. Acetat M.	32,60	29,82	27,03	24,25	21,47
„ „ reduz. „ M.	31,27	28,61	25,95	23,29	20,63
Füllung der beiden Tröge. Diazolösung . . . l	25	25	25	25	25
25 l Lösg. C Wasser l	24,75	24,73	24,7	24,68	24,66
25 l Lösg. C Dextrin g	500	546	590	636	682
Standflotten . . . l	50	50	50	50	50
Wert d. Dextrins M.	0,13	0,14	0,15	0,16	0,18
Bedarf für Nachbesserung .	Für $s = 0{,}7$ l nötig $2 \times 124 \times 0{,}7$ l $= 173{,}6$ l Diazolösg.				
Norm. Acetat. Ges.-Mat.-Kosten M.	32,73	29,96	27,18	24,41	21,65
Preis pro Pfund Pf.	6,5	6	5,4	4,9	4,3
Reduz. Acetat. Ges.-Mat.-Kosten M.	31,40	28,75	26,10	23,45	20,81
Preis pro Pfund Pf.	6,3	5,8	5,2	4,7	4,2

13. Tabelle der Entwicklungsansätze für 250 Pfd. Ia-Farbe diverser Stärken von Hand mit Schwefelsäure und reduziertem Acetat.

Stärke:	normal	— 1/11	— 2/11	— 3/11	— 4/11
Nitrosamin 18 % . . . kg	15,750	14,320	12,890	11,455	10,025
Wasser 18° C. l	63	57,3	51,55	45,82	40,1
Schwefels. 66° Bé. . g	2363	2148	1933	1718	1503
Schwefels. 66° Bé. ccm	1285	1168	1051	934	817
Wasser l	9,56	8,69	7,82	6,95	6,08
oder Schwefelsäure 17,5° Bé. . l	10,5	9,546	8,591	7,637	6,682
oder Schwefelsäure 17,5° Bé. . kg	11,922	10,838	9,754	8,67	7,586
Waschwasser l	12,8	11,65	10,48	9,32	8,15
Kaltes Wasser l	—	8,2	16,4	24,5	32,75
Portion A l	90	90	90	90	90
Materialkosten . . . . . . M.	14,42	13,11	11,80	10,49	9,18
Reduzierte Acetatmenge. Essigs. Natron . g	3150	2864	2577	2291	2005
Dextrin . . . . . kg	2,1	2,291	2,482	2,673	2,864
Wasser l	11,76	11,87	11,97	12,08	12,18
Portion B l	15	15	15	15	15
Materialkosten . M.	1,79	1,72	1,66	1,59	1,52
Diazolösung l	105	105	105	105	105
Materialkosten . . . . . . M.	16,21	14,83	13,46	12,08	10,70
Terrinenansatz. Diazolösung . . . l	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
12,5 l Lösg. C Dextrin g	250	273	295	318	341
12,5 l Lösg. C Wasser l	12,375	12,363	12,352	12,340	12,328
Standflotte . . . l	25	25	25	25	25
Wert d. Dextrins M.	0,06	0,07	0,075	0,08	0,085
Bedarf für Nachbesserung .	Für $s = 3/4$ l nötig 124 × 0,75 l = 93 l Diazolösung.				
Gesamt-Materialkosten . M.	16,27	14,90	13,54	12,16	10,79
Preis pro Pfund . . . . Pf.	6,5	5,9	5,4	4,9	4,3

Bemerkung zu den Tabellen 11 bis 16.

Da wir bei den Nitrosamin-Ansätzen eine Stärke von 27 g Nitranilin pro Liter als normale Stärke annehmen, anstatt 28 g, müssen wir uns überzeugen, ob hierdurch keine Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse, besonders bei $s = 0,7$ l eintritt.

Wir finden für 50 %iges Schleudern der Grundierung:

Anfangsstärken . . .	13,5	12,05	11,1	9,6	8,7 g.
Nachbesserung . . .	27	24,1	22,2	19,2	17,3 „

14. Tabelle der Entwicklungsansätze für 500 Pfd. Ia-Farbe diverser Stärken auf Passiermaschinen mit Schwefelsäure und reduz. Acetat.

Stärke:	normal	— 1/11	— 2/11	— 3/11	— 4/11
Nitrosamin 18% . . . kg	30	27,275	24,545	21,820	19,090
Wasser 18° C. l	120	109,1	98,2	87,3	76,4
Schwefels. 66° Bé. g	4500	4091	3682	3273	2864
Schwefels. 66° Bé. ccm	2448	2256	2003	1781	1558
Wasser l	18,21	16,55	14,9	13,24	11,59
oder Schwefelsäure 17,5° Bé. l	20	18,182	16,364	14,546	12,728
oder Schwefelsäure 17,5° Bé. . . . . . kg	22,708	20,644	18,580	16,516	14,452
Waschwasser l	24,4	22,2	20	17,75	15,5
Kaltes Wasser l	—	15,6	31,2	46,8	62,4
Portion A l	171,4	171,4	171,4	171,4	171,4
Materialkosten . . . . . M.	27,66	25,15	22,63	20,12	17,60
Reduzierte Acetatmenge. Essigs. Natron . kg	6,000	5,455	4,91	4,365	3,820
Reduzierte Acetatmenge. Dextrin . . . . . kg	4,000	4,36	4,72	5,09	5,46
Reduzierte Acetatmenge. Wasser l	22,4	22,6	22,8	23	23,2
Reduzierte Acetatmenge. Portion B l	28,6	28,6	28,6	28,6	28,6
Reduzierte Acetatmenge. Materialkosten . M.	3,40	3,27	3,14	3,01	2,88
Diazolösung A + B . . l	200	200	200	200	200
Materialkosten . . . . . M.	31,04	28,42	25,77	23,13	20,48
Füllung der beiden Tröge. Diazolösung . . . l	25	25	25	25	25
Füllung der beiden Tröge. 25 l Lösg. C Dextrin g	500	546	590	636	682
Füllung der beiden Tröge. 25 l Lösg. C Wasser l	24,75	24,73	24,7	24,68	24,66
Füllung der beiden Tröge. Standflotten . . . l	50	50	50	50	50
Füllung der beiden Tröge. Wert d. Dextrins M.	0,13	0,14	0,15	0,16	0,18
Bedarf für Nachbesserung .	Für $s = 0,7$ l nötig $2 \times 124 \times 0,7$ l $= 173,6$ l Diazolösg.				
Gesamt-Materialkosten . M.	31,17	28,56	25,92	23,29	20,66
Preis pro Pfund . . . . Pf.	6,2	5,7	5,2	4,7	4,2

Wenn $s = 0,75$ l, erreicht die Stärke als Grenzwert:

lim. $n_6 = \ldots$ 13,4 11,7 11 9,2 8,6 g.

Dagegen für $s = 0,7$ l (Passiermaschine):

lim. $n_6 = \ldots$ 12,4 10,8 10,2 8,6 8 g,

also höchstens um 1/10 weniger, was zulässig ist, nötigenfalls nimmt man 22—23 g Dextrin pro Liter.

15. Tabelle der Entwicklungsansätze für 250 Pfd. Ia-Farbe diverser Stärken von Hand als Azophorersatz mit und ohne Borax.

Stärke:	normal	— 1/11	— 2/11	— 3/11	— 4/11
Schwefelsäure 66° Bé. . . . . . g	1964	1785	1607	1428	1250
Schwefelsäure 66° Bé. . . . . . ccm	1068	971	874	777	680
Wasser . . . . ccm	7945	7222	6500	5778	5056
oder Schwefelsäure 17,5° Bé. l	8,726	7,932	7,139	6,346	5,553
oder Schwefelsäure 17,5° Bé. . . . . . kg	9,907	9,006	8,106	7,206	6.305
Schwefels. Tonerde . . g	5670	5155	4640	4125	3610
Wasser l	7,68	6,98	6,28	5,585	4,885
oder schw. Tonerde-lösung 27° Bé.. . . l	11,34	10,31	9,28	8,25	7,215
oder schw. Tonerde-lösung 27° Bé.. . . kg	13,90	12,635	11,37	10,11	8,845
Nitrosamin 18 % . . . kg	15,75	14,32	12,89	11,455	10,025
Wasser l	52,5	47,75	42,95	38,18	33,4
Entweder Wasser l	10,5	9,55	8,6	7,64	6,7
oder Borax-lösg. 1:10 = Borax. g	1050	955	860	764	670
oder Borax-lösg. 1:10 = Wasser l	10	9,070	8,170	7,260	6,465
Waschwasser l	5,8	5,25	4,75	4,25	3,70
Kaltes Wasser l	—	8,6	17,2	25,8	34,4
Portion A l	94,5	94,5	94,5	94,5	94,5
Materialkost. mit Borax . M.	16,23	14,76	13,28	11,81	10,33
„ ohne „ . M.	15,81	14,38	12,94	11,50	10,07
Dextrin . . . . kg	2,100	2,291	2,432	2,673	2,864
Wasser l	9.45	9,35	9,26	9,16	9,07
Portion B l	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Materialkosten . . . . . M.	0,53	0,57	0,62	0,67	0,72
Diazolösung A + B . . l	105	105	105	105	105
Kosten mit Borax . . . M.	16,76	15,33	13,90	12,48	11,05
„ ohne „ . . . M.	16,34	14,95	13,56	12,17	10,79

Terrinen-Ansatz und Nachbesserung wie vorige Tabellen No. 11 und 13.

Wert d. Dextrinzusatzes in der Terrine . . . M.	0,06	0,07	0,075	0,08	0,085
mit Borax Ges.-Mat.-Kost. M.	16,82	15,40	13,98	12,56	11,14
mit Borax Preis pro Pfd. . Pf.	6,70	6,2	5,6	5	4,5
ohne Borax Ges.-Mat.-Kost. M.	16,40	15,02	13,64	12,25	10,88
ohne Borax Preis pro Pfd. . Pf.	6,6	6	5,5	4,9	4,4

16. Tabelle der Entwicklungsansätze für 500 Pfd. Ia.-Farben diverser Stärken auf Passiermaschinen als Azophorersatz mit und ohne Borax.

Stärke:	normal	— 1/11	— 2/11	— 3/11	— 4/11
Schwefelsäure 66° Bé. . . . . . g	3740	3400	3060	2720	2380
Schwefelsäure 66° Bé. . . . . . ccm	2034	1849	1664	1479	1294
Wasser l	15,13	13,755	12,38	11	9,63
oder Schwefelsäure 17,5° Bé. l	16,62	15,11	13,60	12,09	10,576
oder Schwefelsäure 17,5° Bé. . . . . kg	18,87	17,155	15,44	13,725	12,01
Schwefels. Tonerde . . g	10,8	9,82	8,836	7,855	6,872
Wasser . . . . kg	14,62	13,29	11,96	10,63	9,3
oder schw. Tonerde-Lösung 27° Bé. . . l	21,6	19,636	17,67	15,71	13,745
oder schw. Tonerde-Lösung 27° Bé. . . kg	26,468	24,06	21,656	19,25	16,845
Nitrosamin 18 % . . . kg	30,0	27,275	24,545	21,82	19,09
Wasser l	100	90,9	81,8	72,75	63,67
Entweder Wasser l	20	18,2	16,4	14,55	12,73
oder Borax-lösg. 1 : 10 = Borax. g	2000	1820	1640	1455	1273
oder Borax-lösg. 1 : 10 = Wasser l	19	17,3	15,6	13,8	12,1
Waschwasser l	11	10	9	8	7
Kaltes Wasser l	—	16,4	32,7	49,1	65,5
Portion A l	180	180	180	180	180
Materialkost. mit Borax M.	30,92	28,11	25,30	22,49	19,68
„ ohne „ M.	30,12	27,38	24,64	21,90	19,16
Dextrin . . . . kg	4	4,36	4,73	5,09	5,46
Wasser l	18	17,82	17,64	17,45	17,27
Portion B l	20	20	20	20	20
Materialkosten . . . . . M.	1,00	1,09	1,18	1,27	1,36
Diazolösung A + B . . l	200	200	200	200	200
Kosten mit Borax . . . M.	31,92	29,20	26,48	23,76	21,04
„ ohne „ . . . M.	31,12	28,47	25,82	23,17	20,52

Ansatz für Tröge und Nachbesserung wie vorige Tabellen No. 12 und 14.

Wert des Dextrinzusatzes der Tröge . . . M.	0,13	0,14	0,15	0,16	0,18
mit Borax Ges.-Mat.-Kost. M.	32,05	29,34	26,63	23,92	21,22
mit Borax Preis pro Pfd. . Pf.	6,4	5,9	5,3	4,8	4,25
ohne Borax Ges.-Mat.-Kost. M.	31,25	28,61	25,97	23,92	20,70
ohne Borax Preis pro Pfd. . Pf.	6,3	5,7	5,2	4,7	4,2

17. Nitrosaminrot auf Baumwollgarn; Zirkular No. 693 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Meine Bedenken, daß diese Firma ihr Nitrosamin-Verfahren in einer der beschriebenen Richtungen ausbilden und mir dann ernstliche Schwierigkeiten bei der Einführung des Azophorrot machen könnte, waren jedoch grundlos, da man dort offenbar nicht über den Rahmen des bisherigen Verfahrens hinaus Versuche machte. Dagegen erschien ein verbessertes Zirkular (No. 693).

Bezüglich der Vorbereitung wird nun ein Auskochen mit 2% Soda unter eventuellem Zusatze von Wasserglas oder Türkischrotöl empfohlen. Das Garn soll hierauf gespült und getrocknet werden.

Zum Grundieren werden zweierlei Ansätze gegeben, wobei der stärkere dann anzuwenden sei, wenn man eine kräftigere und blauere Nuance braucht oder wenn man auf Egalisierungsschwierigkeiten stößt (ein sicheres Zeichen, daß sie immer vorhanden waren):

Beta-Naphthol gemahlen	680 g	850 g
Natronlauge von 38—40° Bé. . . .	680 g	850 g
Heißes Wasser	8 l	10 l
Türkischrotöl F 50%ig	2400 g	2400 g
Einstellen mit warmem Wasser auf .	34 l	34 l
Naphtholgehalt pro Liter Beize . .	20 g	25 g.

Das Garn soll auf der Terrine mit 15 l Standflotte passiert und mit e 3/4 l Beize nachgebessert werden. Wenn die 50 Pfd. durch sind, nimmt man sie in derselben Reihenfolge, aber ohne Nachbesserung nochmals durch und windet ab oder schleudert aus. Hierbei sollen wieder die im ersten Zirkular gegebenen Grenzen von 680—800 ccm eingehalten werden.

Für die Entwicklung werden auch entsprechend den zwei Grundierungen zwei verschieden starke Ansätze gegeben; ferner, damit man bei weichen, offenen Garnen, die viel Flüssigkeit aufsaugen, je 1 l nachbessern könne, werden noch 2 Ansätze, die auf ein höheres Volumen eingestellt sind, empfohlen.

Die Nitrosaminmengen sind gegen das erste Garn-Zirkular beträchtlich erhöht, und zwar im Minimum um 1/3, wenn man aber die verstärkten Ansätze in Betracht zieht, fast aufs Doppelte, was wohl den besten Beweis dafür gibt, daß die anfangs vorgeschriebenen Mengen viel zu geringe waren.

Die Entwicklungsansätze, bei deren Bereitung keine wesentliche Änderung vorgeschrieben ist, höchstens daß man nach Säurezusatz 1/2 Std. statt 1/4 Std. warten soll, sind folgende:

	Feines Garn	Grobes Garn.
{Nitrosamin-Teig	3060—3675 g	3510—4215 g
{Kaltes Wasser (18° C.) . . .	15 l	15 l
Salzsäure 20° Bé. (ca. 30%) .	1150—1380 g	1320—1580 g
{Essigsaures Natron	1030—1235 g	1170—1410 g
{Wasser zum Lösen	10 l	10 l
oder statt des Acetates eine Mischung von		
Essigsäure 6° Bé.	1510—1815 g	1720—2085 g
Kalzinierte Soda.	400—480 g	455—550 g
Einstellen auf.	34 l	39 l
Nitranilingehalt pro Liter . .	16,2—19,45 g	16,2—19,45 g.

Die Standflotte soll bereitet werden aus 15 l Diazolösung und
15 l Wasser,

so daß wir somit ein Volumen von .... 30 l haben, also doppelt so viel wie in der ersten Vorschrift, nachdem man sich offenbar doch überzeugt hatte, daß man in so wenig Brühe sehr schlecht arbeitet.

Der Nitranilingehalt der Entwicklungsbrühe ist also bei 18 %igem Nitrosamin 8,1—9,78 g, somit gegen die erste Vorschrift, wo nur 6,3 g waren, um ca. die Hälfte stärker. Man passiert zweimal hintereinander und bessert je $^3/_4$ l bezw. 1 l nach. Die weitere Behandlung ist genau so beschrieben wie im früheren Zirkular.

Wir haben uns hier jedoch mit den Konzentrationsänderungen der Entwicklungsbäder zu beschäftigen; nachdem im Zirkular erwähnt ist, daß man die Standflotten bis auf 200 Pfd. Garn fortbenutzen kann, müssen wir also nachrechnen, ob es überhaupt theoretisch möglich wäre, die Bäder so lange bei der angegebenen Nachbesserung zum Färben zu verwenden, ohne schon eine vorherige Erschöpfung befürchten zu müssen.

Erst wenn die Rechnung die Möglichkeit ergibt, hat es praktisch einen Sinn und Wert, durch einen exakten Versuch festzustellen, ob sich hierbei nicht andere Schwierigkeiten z. B. durch zu rasche Zersetzung des Bades einstellen. Ergibt aber die Rechnung schon eine weitgehende Erschöpfung, dann kann man sich Versuche überhaupt ersparen.

Halten wir uns zunächst an das in der Vorschrift angegebene Schleuder-Verhältnis, so hätten wir für:

	Helle Farbe	Satte Farbe
Naphthol pro Liter	20 g	25 g
Beize pro 2 Pfd. Garn	680—800 ccm	680—800 ccm
Darin Beta-Naphthol $n_3 =$ ...	13,6—16 g	17—20 g
Nitranilin $n_4 =$	13,1—15,4 g	16,3—19,2 g
Anfangsstärke $n_6 =$	8,1	9,8
Nachbesserungs-Konzentration n_x	16,2	19,5
Standflotte $V_2 =$	30 l	30 l
Nachbesserung pro 2 Pfund $s =$	0,75—1 l	0,75—1 l.

Nachbesserung zur Erhaltung konstanter Stärke berechnet:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Für } s = 0{,}75 \text{ l} \\ \text{„ } s = 1 \text{ l}\end{array}\right\} n_x = \left\{\begin{array}{l}25{,}75 \text{ bis } 28{,}1 \\ 20{,}2 \text{ bis } 23\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}30{,}9 \text{ bis } 34{,}76 \\ 25{,}5 \text{ bis } 28{,}3\end{array}\right\}$$

Grenzwerte von n_6 bei gegebenem n_x:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Für } s = 0{,}75 \text{ l} \\ \text{„ } s = 1 \text{ l}\end{array}\right\} n_6 = \left\{\begin{array}{l}-1{,}5 \text{ bis } -3{,}8 \\ +3{,}1 \text{ bis } +1{,}3\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}-1{,}7 \text{ bis } -5{,}5 \\ +3{,}7 \text{ bis } +0{,}9\end{array}\right\}$$

Wir sehen also, daß die angegebenen Nachbesserungen zu schwach sind und bei nur $^3/_4$ l Zusatz sogar totale Erschöpfung eintreten muß, so daß die Bäder gewiß nicht für 200 Pfd. Garn brauchbar bleiben, indem erst bei 1 l Nachbesserung ein Fortarbeiten theoretisch möglich ist. Rechnen wir nun die Maximalwerte für n_4, bei denen die Bäder noch konstant sind:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Für } s = 0{,}75 \text{ l} \\ \text{„ } s = 1 \text{ l}\end{array}\right\} n_4 = \left\{\begin{array}{ll}6{,}23 & 7{,}5 \\ 8{,}3 & 10\end{array}\right\}$$

Die Gleichungen sind $n_x - n_6 = n_4 \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{V_2}\right)$,

für $s = 0{,}75$, $n_4 = \frac{n_x - n_6}{1{,}3}$; für $s = 1$, $n_4 = \frac{n_x - n_6}{0{,}97}$

In der Praxis läßt man aber gewöhnlich die Zentrifugen bedeutend rascher laufen, so daß pro 2 Pfd. Garn meistens nicht viel mehr wie 500 ccm Beize, höchstens 600 ccm enthalten sind, sonst trocknen die Garne schwer und man erhält stark abreibende Farben. Übrigens sind die Beizen stark genug, um auch bei einem Schleudern auf 50—60 $^0/_0$ noch satte Farben zu liefern, und dürften die Gewichtsangaben des Zirkulars vielleicht so zu verstehen sein, daß 50 Pfd. Garn geschleudert 74—80 Pfd. wiegen sollen, was dann diesen Grenzen entspricht.

Die am Garn fixierte Naphtholmenge ist dann bei schwacher Beize und starkem Schleudern 10 g, bei starker Beize und schwachem Schleudern 15 g pro 2 Pfd. und die entsprechenden Werte von n_4 sind dann 9,58 und 14,37.

Also nur dann, wenn wir die schwache Beize gut geschleudert anwenden und jedesmal 1 l nachbessern, können wir die Stärke des Bades auf konstanter Höhe halten. Da aber das Nitrosamin beim Lagern der Fässer in der Stärke etwas verliert, haben dann auch die nach Vorschrift hergestellten Entwicklungsbäder eine etwas geringere Stärke und man findet in den schwächeren Brühen nur meist 15 anstatt 16,2, in den stärkeren ca. 18 anstatt 19,5 g Nitranilin im Liter, wie ich dies mehrfach in Färbereien durch Titration ermitteln konnte, weshalb ich bei der folgenden Berechnung auch unter b) auf diese Stärke Rücksicht genommen habe.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Für } s = 0{,}75 \text{ ist } \varphi = 0{,}975 \\ \text{Für } s = 1 \text{ ist } \varphi = 0{,}9667\end{array}\right\} V_2 = 30.$$

Für helle Farbe ist bei $n_4 = 9{,}58$:

$$\begin{array}{l}\text{Wenn} \\ s = {}^3/_4 \text{ l} \\ \varphi = 0{,}975\end{array}\left\{\begin{array}{l}\text{a) } c_n = 8{,}1\,\varphi^n + \left(16{,}2 - \frac{9{,}58\,.\,0{,}975}{0{,}75}\right).(1 - \varphi^n) \\ \qquad = 8{,}1\,\varphi^n + 3{,}75\,.\,(1 - \varphi^n) = 3{,}75 + 4{,}35\,\varphi^n \\ \text{b) } c_n = 7{,}5\,\varphi^n + (15 - 12{,}45)\,.\,(1 - \varphi^n) = 2{,}56 + 4{,}94\,\varphi^n.\end{array}\right.$$

Wenn $s = 1$ l haben wir jedoch $\varphi = 0{,}9667$:

$$\text{a) } c_n = 8{,}1\,\varphi^n + (16{,}2 - 9{,}58\,.\,0{,}9667)\,.\,(1 - \varphi^n) = 7 + 1{,}1\,\varphi^n.$$

Für dunkle Farbe ist bei $n_4 = 14{,}37$:

$$\begin{array}{l}\text{Wenn} \\ s = {}^3/_4 \text{ l} \\ \varphi = 0{,}975\end{array}\left\{\begin{array}{l}\text{a) } c_n = 9{,}8\,\varphi^n + \left(19{,}5 - \frac{14{,}37\,.\,0{,}975}{0{,}75}\right).(1 - \varphi^n) = 0{,}8 + 9\,\varphi^n \\ \text{b) } c_n = 9\,\varphi^n + (18 - 18{,}7)\,.\,(1 - \varphi^n) = 9{,}7\,\varphi^n - 0{,}7\end{array}\right.$$

Wenn $s = 1$ haben wir wieder $\varphi = 0{,}9667$ und

$$\text{a) } c_n = 9{,}8\,\varphi^n + (19{,}5 - 13{,}9)\,.\,(1 - \varphi^n) = 5{,}6 + 4{,}2\,\varphi^n.$$

Wie ersichtlich, ist $n_x\,.\,s$ bei der dunklen Farbe, wenn $s = {}^3/_4$ l und $n_x = 18$, kleiner wie $n_4 = 14{,}37$, indem $n_x\,.\,s$ nur 13,5 beträgt. In diesem Falle tritt totale Erschöpfung ein, und zwar bei $n = 84$, also mit dem 85. kg-Garn.

Wir erhalten folgende Resultate:

Schwache Beize stark geschleudert, $n_4 = 9{,}58$, schwache Entwicklungsbrühe.

	a) 16,2 g		b) 15 g
Stärke der Nachbesserung n_x = .			
Jedesmaliger Zusatz s = ...	1 l	3/4 l	3/4 l
Konzentration: Anfang c_0 . .	8,1	8,1	7,5
nach 25 kg c_{25} . .	7,5	6,1	5,2
„ 50 „ c_{50} . .	7,2	5,0	3,95
„ 100 „ c_{100} .	7,0	4,1	2,85

Starke Beize, schwach geschleudert, $n_4 = 14{,}37$, starke Entwicklungsbrühe.

	a) 19,5 g		b) 18 g
Nachbesserung: Stärke n_x = . .			
„ Menge s = . . .	1 l	3/4 l	3/4 l
Konzentration: Anfang c_0 . .	9,8	9,8	9,0
„ nach 25 kg c_{25} . .	7,4	5,6	4,5
„ „ 50 „ c_{50} . .	6,4	3,3	2,0
„ „ 100 „ c_{100} .	5,75	1,5	(— 0,1)

Wie diese Übersichtstabelle zeigt, ist die Erschöpfung bei der starken Beize und Entwicklungsbrühe relativ rascher wie bei der schwachen, so daß jene Färber, welche nach der Anleitung des Zirkulars, wenn sie bei der hellen Farbe Schwierigkeiten in der Egalität fanden, auf die dunklere Farbe übergingen, hierbei erst recht vom Regen in die Traufe kamen.[1])

Andere Publikationen oder Rezepte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gelangten späterhin nirgends mehr zu meiner Kenntnis und scheint die Firma nach den Mißerfolgen ihrer Techniker auf die weitere Propaganda ihres Produktes für die Zwecke der Garnfärberei verzichtet und sich auf Stückfärbereien und Druckereien beschränkt zu haben, wo die Schwierigkeiten keine so großen waren. Daß ein ehemaliger Kolorist dieser Firma, der ebenfalls vergeblich gearbeitet hatte, um gegen das von mir eingeführte Azophorrot zu konkurrieren, als er sich später selbst etablierte und Eisrot einführte, das Azophorrot aufnahm und sich zur Einrichtung meine Unterstützung erbat, habe ich zwar schon eingangs erwähnt, komme jedoch hier nochmals darauf zurück, weil es wohl am besten die geringe Zuversicht, welche die Techniker der Firma von ihrem eigenen Produkt hatten, charakterisiert, obwohl, wie ja meine Versuche ergaben, mit dem Nitrosamin auch ganz schön zu arbeiten möglich ist.

18. Nitrosaminrot-Verfahren nach Dr. J. Wojcik in Oberlangenbielau.

Derselbe versuchte folgendes Verfahren:

Für 100 Pfd. alkalisch abgekochtes, getrocknetes Garn.

Grundierung: 850 g Beta-Naphtol,
85 g Nuanciersalz,
1020 ccm Lauge 37° Bé.,
2500 g Rizinusseife 74 %ig,
12 l kochendes Wasser zusammen lösen und stellen auf
50 l, entsprechend ca. 18 g Naphtol pro Liter (Rot — 2/11).

[1]) In dem 1900 seitens der Firma herausgegebenen Buche über die Anwendung ihrer Anilinfarbstoffe, dessen Inhalt und Ausstattung gleich anerkennenswert sind, findet sich das besprochene Verfahren auf S. 472 unverändert abgedruckt.

Entwicklung: 5 kg Nitrosamin = 900 g Nitranilin,
42 l Wasser,
1880 g Salzsäure ca. 20° Bé. $^1/_2$ Std. stehen lassen, dann auf
48 l A einstellen,
1880 g essigsaures Natron in
11,2 l Wasser lösen, gibt
12 l Lösung B.

A und B wäre demnach 60 l mit je 15 g Nitranilin pro Liter.

Terrinen-Ansatz: 8 l Diazolösung A,
2 l Acetatlösung B,
5 l Wasser,
15 l Standflotte mit 10 g Nitranilin pro Liter.

Nachbessern mit je 800 ccm A und 200 ccm B, zusammen 1 l mit 15 g Nitranilin. Das grundierte Garn war nicht geschleudert, sondern auf ca. 66 % gewunden, so daß $n_4 = 10$ wurde. Dann ist zum Konstanthalten eine Nachbesserung nötig $n_x = 10 + 10 - {}^{10}/_{15} = 19{,}3$. Da sie aber nur 15 stark war, mußte die Stärke der Entwicklungsbrühe sinken bis auf $15 - 9{,}3 = 5{,}7$ g, also fast die Hälfte. Das Bad war auch knapp für 100 Pfd. brauchbar, da es gegen Ende starken Schaum bildete, was ein Zeichen der beschleunigten Zersetzung bei sehr verdünnten Lösungen ist. Das erhaltene Rot befriedigte ebenfalls nicht.

Wenn mir daher in einer Färberei in Westfalen gesagt wurde, daß man für ein sattes Rot auf 200 Pfd. Garn nur 6,5 kg Nitrosamin brauche, so ließ ich den Betreffenden bei dem seligmachenden Glauben, daß er fabelhaft billig arbeite, ohne mich jedoch davon überzeugen zu lassen.

19. Nitrosaminrot auf Ketten (Österr. Wollen- und Leinen-Industrie).

Obwohl der ganzen Arbeitsweise nach mehr ins Gebiet der Stückfärberei gehörig, will ich dieses Rezept hier noch kurz erwähnen.

Die Grundierung enthält 15 g Naphthol,
15 g Natronlauge 38° Bé.,
50 g Türkischrotöl
pro Liter und man braucht für den Apparat 120 l.

Die Nachbesserung ist 1 l auf 3 Pfd. Garn, was einem ca. 74 %igen Ausquetschen entspricht. $n_3 = 15$ und $n_4 = 14{,}37$ pro 3 Pfund als Einheit.

Zum Entwickeln braucht man ebenfalls 120 l mit
80 g Nitrosamin = 14,4 g Nitranilin,
40 g Salzsäure und
35 g essigsaurem Natron pro Liter.

Die Nachbesserung soll wieder 1 l Brühe auf 3 Pfd. Garn sein.

Wir haben hier einen kontinuierlichen Prozeß und die Nachbesserung gleich stark wie den Ansatz, so daß also unbedingt eine Stärkeabnahme erfolgen muß.

Damit die Stärke konstant bleibt, müßte die Nachbesserung der folgenden Gleichung (siehe zweiten Teil, dritten Fall c) entsprechen:

$$n_x = c_0 + \frac{n_4}{s}.$$

$c_0 = 14{,}4$, $n_4 = 14{,}37$. $s = 1$ l pro 3 Pfund.

$$n_x = 14{,}4 + \frac{14{,}37}{1} = 28{,}8.$$

Ist aber n_x nur 14,4, so wird der Grenzwert der Konzentration lim. $c_n = 14{,}4 - 1437 = 0{,}03$ sein, d. h. es findet fast vollständige Erschöpfung des Bades statt.

Um sicher zu arbeiten, muß die Nachbesserung ca. doppelte Stärke haben.

VIII. Herstellung von Diazonitranilinlösungen aus dem Azophorrot PN der Höchster Farbwerke.

I. Entdeckung, Herstellung und Eigenschaften.

Bei Gelegenheit der Versuche mit dem Mülhausener Diazorot kam Herr M. von Gallois, welchem die Höchster Farbwerke eine Reihe wertvoller Methoden und Arbeiten auf dem Gebiete der Anwendung der Azofarben für Druck- und Stückfärberei verdanken, auf die Idee, anstatt der schwer löslichen naphthalinsulfosauren Salze alaunartige Doppelsalze aus Tonerdesulfat und den Sulfaten der Diazokörper herzustellen, welche durch Kristallisation in fester Form zu gewinnen wären. Diesbezügliche Versuche ergaben jedoch, daß die so erzielbaren Doppelsalze sehr wenig oder gar keine Neigung zum Kristallisieren haben.

So blieb nichts anderes übrig, als zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, die Ausscheidung durch ein Eintrocknen im Vakuum zu unterstützen und dieses Eintrocknen endlich auch bei etwas höheren Temperaturen vorzunehmen.

Unter Mitarbeit des Herrn A. Cobenzl, welcher damals Leiter des Versuchsraumes war und speziell die maschinelle Seite der Aufabe ausarbeitete, kam nun endlich ein Prozeß zustande, welcher nicht nur theoretisch interessant ist, sondern auch für die chemische Industrie wieder einen wesentlichen Fortschritt bedeutet, da er es ermöglicht, Körper, die man früher als den Typus der Unbeständigkeit anzusehen gewohnt war, und fast immer nur mit Eiskühlung herstellte und anwendete, durch Eindampfen in feste Form zu bringen und ihnen obendrein die Eigenschaften der Selbstendzündlichkeit und Explosivität zu nehmen.

In weiterer Verfolgung des Problemes wurden dann auch Diazokörper anderer Basen eingedampft, wobei besonders die Diamidokörper anfangs Schwierigkeiten machten, welche jedoch auch durch die von Herrn A. Cobenzl und mir angebrachten Verbesserungen der Apparate behoben wurden, während die Herstellung des Azophorrot durch den Nachfolger im Betriebe, Dr. Ammelburg, noch weiterhin zweckmäßiger und ökonomischer gestaltet wurde.

Der Prozeß ist ein ziemlich komplizierter und erfordert in allen Operationen die größte Aufmerksamkeit, weil man gemachte Fehler sehr bald in der Löslichkeit des Produktes merkt. Da ähnliche ungünstige Änderungen auch durch Lagern des fertigen Produktes in feuchtwarmen

Räumen bewirkt werden können, dürfte es auch für den Färber nicht ohne Nutzen sein, im allgemeinen den Gang der Fabrikation zu besprechen.

Zum Zwecke der Diazotierung wird das Nitranilin mit der Nitritlösung in einer eisernen Kugelmühle gut angerieben, worauf man diese Paste in die mit Eisstücken gekühlte Schwefelsäure portionenweise einträgt. Hierzu dient ein emaillierter Eisenkessel, der von außen ebenfalls mit Eis gekühlt ist. Zum Rühren ist eine von Hand bewegte Krücke besser als ein mechanisches Rührwerk, weil man mit ersterer gerade dort durcharbeiten kann, wo der Zusatz erfolgt, ohne die ganze Masse aufzuwirbeln. Der Unterschied zeigt sich darin, daß man beim Rühren von Hand weniger Nitritüberschuß braucht, weil man nicht so viel gasförmige salpetrige Säure verliert.

Nach dem erfolgten Diazotieren wird die zerkleinerte schwefelsaure Tonerde zugesetzt und gelöst. Da die in der Flüssigkeit enthaltene überschüssige salpetrige Säure beim Eindampfen die Kolben und Schieber der Luftpumpen sehr stark angreift, versuchte man, sie mittelst Durchblasen von Luft zu entfernen; aber es zeigte sich, daß hierdurch die Haltbarkeit der Lösungen ungünstig beeinflußt wird, indem die Lösungen zum Klären über Nacht stehen bleiben müssen, ehe sie filtriert werden und zum Eindampfen kommen.

Die filtrierte Lösung wird zuerst in kupfernen Vukuumapparten bis zur Breikonsistenz gebracht, wobei man ein möglichst hohes Vakuum halten muß, sonst erhält man durch stärkere Zersetzung mehr unlöslichen Rückstand und eine an Diazokörper schwächere Lösung. Dann bringt man die Masse rasch auf flache Blechtassen, mit denen sie in einen Vakuum-Trockenapparat gelangt und darin fertig eingetrocknet wird. Die Temperatur muß hierbei sorgfältig eingehalten werden und darf nicht viel über 40° C. steigen, 45° ist das Maximum.

Wenn man nun die noch warme Masse herausnehmen würde, dringt die feuchte Luft energisch in die poröse und hygroskopische Substanz ein und könnte hierbei die Temperatur bis zur Entzündung steigen, so daß die Masse in sich verglüht. Man muß daher die Tassen noch im Schrank vollständig abkühlen, ehe man sie an die Luft bringen darf.

Auch beim folgenden Mahlen muß eine Erhitzung, die ein Zusammenbacken bewirken könnte, vermieden werden, weshalb sich dazu die Exzelsiormühlen am besten eignen. Tritt dabei trotzdem eine Erwärmung ein, was z. B. durch Heißlaufen der Mühle in den Lagern, besonders im Sommer, leicht vorkommen kann, so zeigt das gemahlene Produkt sofort weniger Nitranilin und mehr Rückstand. Von der Mühle gelangt es direkt in die Fässer, aus denen es in die Versandt-Emballagen gefüllt wird.

Das Azophorrot ist im frischen, guten Zustande ein rötlich drappfarbiges, grobkörniges Pulver, das sich in kaltem Wasser leicht löst und rasch klärt, indem ein gelbbrauner Schaum an die Oberfläche steigt und dort eine voluminöse, lockere Schicht bildet, von welcher man die Flüssigkeit

am besten durch Abziehen mittelst eines Hahnes am Boden des Gefäßes befreien kann. Im trockenen Zustande beträgt der unlösliche Teil $^1/_2$—1 $^0/_0$ vom Gewicht des gelösten Azophors. Es ist dies nichts anderes als die beim Eindampfen gebildeten unlöslichen Zersetzungsprodukte, also hauptsächlich Nitrophenol.

Läßt man dagegen das Azophor längere Zeit an feuchten Orten liegen, so färbt es sich dunkler, mehr bräunlich, und gibt dann bedeutend mehr Rückstand. Ist es einmal zu warm geworden, sei es nun bei der Fabrikation, z. B. in der Mühle, oder später beim Transport oder im Lager, so wird die Farbe nur wenig dunkler, aber beim Lösen zeigt sich eine auffallende Erscheinung:

Ein Teil der unlöslichen Substanz steigt zwar zuerst mit dem Schaum empor, reißt sich jedoch bald wieder von dieser Schicht los und sinkt langsam durch die inzwischen ziemlich klar gewordene Flüssigkeit zu Boden, wobei die anhaftenden leichten Schaumteile anfangs mitgerissen werden, sich aber unterwegs loslösen und neuerdings emporsteigen, so daß es scheint, als ob die Flüssigkeit wieder trüb geworden ist oder sich noch gar nicht geklärt hat. Die oben bleibende Schicht ist jedoch in diesem Falle nicht der lockere Schaum, wie bei gutem Produkt, sondern sie bildet eine klebrig-harzige Masse, die als ein zusammenhängender Kuchen auf der Flüssigkeit schwimmt, während sich am Boden ein körniger Schlammbrei befindet, was bei gutem Azophorrot nie vorkommt.

2. Theorie der Zusammensetzung und Analysen von Azophorrot.

Nachdem die Diazotiermethode, wie sie bei der Herstellung von Azophorrot angewendet wird, auch für andere Zwecke sehr gut geeignet ist und viel bessere Resultate liefert wie die Diazotierung von Nitranilin als saures Sulfat (Nitranilin S von Bayer), erscheint es mir zweckmäßig, sie hier nochmals eingehender zu besprechen. Die Titration ergibt in der erhaltenen Lösung 99,5—99,75 $^0/_0$ Nitranilin, so daß man den Verlauf tatsächlich als einen vollkommenen ansehen kann.

Auf Grund der Laboratoriums-Versuche ergaben sich folgende Verhältnisse für die Herstellung in größeren Mengen:

13,8 kg Nitranilin = 100 Molek. werden angerieben mit
8 kg Nitrit = 116 Molek. und
12 l Wasser und dann eingetragen in das Gemisch aus
14,5 kg konzentrierter Schwefelsäure = 296 Äquiv. und
50 kg Eis. Nach erfolgter Diazotierung und Lösung fügt man noch dazu
27,6 kg schwefelsaure Tonerde = 41,5 Molek., enthaltend 249 Äquiv. Säure. Die Mischung liefert dann beim vorsichtigen Eindampfen im Vakuum

56 kg Azophorrot, welches einen Nitranilingehalt von 23—23,5 $^0/_0$,

entsprechend 12,88—13,16 kg Nitranilin, ergibt. Das Manko an Nitranilin entfällt auf den Verlust durch Zersetzung beim Eindampfen.

Auf Grund dieser Verhältnisse haben wir also in

560 g Azophorrot

1 Molek. Nitranilin (inkl. Verlust),

1,16 Molek. Nitrit, enthaltend 1,16 Molek. $NaOH$ als Base,

2,96 Äquiv. Schwefelsäure und

0,415 Molek. Tonerdesulfat, die auch noch 2,49 Äpuiv. Schwefelsäure enthalten. Von der vorhandenen Säure bindet das Natron aus dem Nitrit zuerst

1,16 Äquiv., so daß uns noch 1,80 Äquiv. übrig bleiben, was knapp ausreicht, um mit der zum Schluß vorhandenen Menge von 0,94—0,92 Molek. Diazokörper saures Sulfat zu bilden, indem hierzu vor dem Eindampfen 2 Äquiv., nachher aber nur mehr 1,84—1,88 Äquiv. nötig wären.

Nun braucht man, wie durch Versuche festgestellt wurde, zum Abstumpfen für dieses Quantum Azophorrot einen Zusatz von 250 ccm Natronlauge von 22° Bé., was einem Gehalte von $^1/_4$ von $4{,}5 = 1{,}125$ Molek. $NaOH$ entspricht. Davon werden zunächst 0,86 Molek. verbraucht, um das saure Sulfat in neutrales zu verwandeln, so daß uns noch 0,265 Molek. für eine partielle Abstumpfung des Tonerdesulfates bleiben, und beträgt dies fast genau $^1/_9$ der Säuremenge oder 0,67 Molek. auf 1 Molek. Tonerdefsulat. In Gewichtsmengen umgerechnet wäre dies 27 g Ätznatron auf 665 Tonerdesulfat. Zusatz von größeren Laugemengen führte stets zu schlechteren Färbungen. Meine späteren Versuche ergaben, daß man die Abstumpfung der Tonerde noch weiter treiben kann, wenn man dazu anstatt Lauge Borax benutzt. Bei der Fabrikation im großen ergab sich in den Verhältnissen eine kleine Verschiebung, wie wir später sehen werden.

Das beste Resultat ergab mir ein Zusatz von ca. 5,6 g Borax auf 56 g Azophor, doch ließ sich die Menge bis 7,5 g steigern, ohne daß ein Niederschlag entstanden wäre. Der Zusatz von 5,6 g entspricht auf 1 Molek. Tonerdesulfat gerechnet 0,354 Molek. Borax $= 0{,}71$ Molek. $NaOH$, so daß wir in diesem Falle zusammen auf 1 Molek. Tonerdesulfat $0{,}67 + 0{,}71 = 1{,}38$ Molek. Alkali haben, während bei Zusatz von 7,5 g Borax diese Menge bis auf 1,6 Molek. steigt. Da wir im Tonerdesulfat 6 Äquiv. Säure haben, so entspricht dies einer Abstumpfung von ca. $^1/_4$ der vorhandenen Säuremenge, wobei aber dann an Stelle von 1,5 Äquiv. Schwefelsäure ca. 1,2 Molek. HBO_2 treten.

Bei Druckfarben zeigt das Azophorrot im Gegensatze zu tonerdefreien Diazofarben die Eigenschaft, daß die Farbe nicht so tief eindringt, was bei manchen Artikeln, z. B. Barchenten, welche eine weiße Rückseite haben sollen, erwünscht, bei anderen Stoffen, z. B. Kalmucks oder Veloutines, die nachher gerauht werden und auf beiden Seiten gleich sein sollen, unerwünscht ist.

Um das Eindringen der Farbe, welches offenbar durch die Wirkung der Tonerde auf das in der Präparation enthaltene Öl verursacht wird,

zu erleichtern, versuchte ich die Tonerde durch Zusatz von phosphorsaurem Natron in der Druckfarbe als ein unlösliches Phosphat auszufällen, indem ich derselben pro 56 g gelöstes und bereits mit 25 ccm Lauge neutralisiertes Azophorrot noch 15 g phosphorsaures Natron zusetzte, was umgerechnet auf 1 Molek. schwefelsaure Tonerde fast genau 1 Molek. Phosphat ergibt.

Wir haben hier also auf die 6 Äquiv. Säure 2,67 Molek. Alkali, welchen die dreibasische Phosphorsäure gegenübersteht, so daß die Tonerde als ein Sulfo-Phosphat mit 3,33 Äquiv. Schwefelsäure und 3 Äquiv. Phosphorsäure abgeschieden wird. Diese Farbe zeigte dann ein gutes Durchdrucken und die Beobachtung führte mich zu den Versuchen mit Borax, weil ich bei der Herstellung von Färbebrühen die Bildung von Niederschlägen, welche ein nochmaliges Filtrieren erfordert hätte, vermeiden wollte.

Obwohl diese Versuche erst einem späteren Zeitpunkte angehören, habe ich sie gleich hier mit angeführt, weil ihre Erörterung ein Eingehen auf die molekularen Verhältnisse bedingt und sonst zu Wiederholungen zwingen würde.

Ich will zunächst die Resultate einiger Analysen von Azophorrot-Mustern mitteilen.

I. Ein älteres Muster ergab

Tonerde Al_2O_3	8,15 $^0/_0$	= 19,18 $^0/_0$ SO_3	als $Al_2(SO_4)_3$
Natron Na_2O	5,01 „	= 6,46 „ SO_3	als Na_2SO_4
Schwefelsäure SO_3 . . .	37,92 „		
Nitranilin	22 „	= 12,70 „ SO_3	als saures Sulfat
		38,34 $^0/_0$ SO_3	berechnet.

Wie ersichtlich, stimmt die gefundene Gesamt-Schwefelsäure mit den für die Bildung von saurem Diazonitranilinsulfat neben neutralem Natrium- und Aluminiumsulfat berechneten Quantum überein, und zwar ist sie um ca. 0,4 $^0/_0$ zu wenig, was wir auch auf Grund des oben besprochenen Diazotier-Ansatzes gefunden haben.

Neuere Muster II und III ergaben einen etwas höheren Nitranilingehalt.

II.	Tonerde	7,54 $^0/_0$	= 17,74 $^0/_0$	Schwefelsäure
	Natron	6,63 „	= 8,56 „	„
	Schwefelsäure	37,92 „		
	Nitranilin	23,5 „	= 13,62 „	„
		Schwefelsäure berechnet	39,92 $^0/_0$,	

somit bleibt für Nitranilin nur 11,62 $^0/_0$ Schwefelhäure anstatt 13,62, also um 2 $^0/_0$ weniger, als für die vollständige Bildung von saurem Sulfat nötig wäre.

III.	Tonerde	7,9 $^0/_0$	= 18,59 $^0/_0$	Schwefelsäure
	Natron	6,45 „	= 8,33 „	Schwefelsäure
	Schwefelsäure	37,55 „		
	Nitranilin	23,5 „	= 13,62 $^0/_0$	Schwefelsäure
		Schwefelsäure berechnet	40,54 $^0/_0$,	

somit ist um 3 % weniger vorhanden. Dr. Gust. Ullmann, der sich auch mit Analysen beschäftigte, fand in einem Falle:

Tonerde	6,31 %
Natron	wurde nicht bestimmt
Schwefelsäure	40,35 %
Nitranilin	22,7 „ .

Durch Titration mit Hilfe von Jod fand er dagegen nur 31,44 % Schwefelsäure, so daß die Differenz von 8,91 % an Natron gebunden wäre.

Durch Verbesserungen in der Fabrikation, und zwar hauptsächlich durch Diazotieren in noch konzentrierteren Lösungen gelang es einerseits, eine vollständigere Ausnützung des Nitranilins zu erreichen, andererseits aber eine so starke Diazolösung zu erhalten, daß die Zeitdauer des Eindampfens noch sehr bedeutend abgekürzt und die geklärte Lösung ohne vorheriges Eindampfen im Vakuum-Apparat direkt auf die Blechtassen und in den Vakuum-Trockenschrank gebracht werden konnte.

Da nun durch die Zersetzung weniger Nitranilin verloren ging, konnte für den Ansatz entsprechend weniger Nitranilin und auch weniger Schwefelsäure genommen werden, weshalb, da man im fertigen Produkt mit Rücksicht auf die Gefahr einer Selbstentzündung bei nitranilinreicheren Körpern in der Stärke nicht höher gehen wollte, die zugesetzte Tonerdemenge eine entsprechende Steigerung erfahren mußte.

Um nun den Einfluß dieser Fabrikationsänderungen auf das Färbeverfahren beurteilen zu können, müssen wir die Verhältnisse miteinander vergleichen. Das verbesserte Produkt zeigte eine bessere Löslichkeit, da es viel weniger unlösliche Zersetzungsprodukte enthielt, klärte sich daher auch rascher und war weniger hygroskopisch und somit haltbarer geworden. Der Nachteil, welcher durch die Erhöhung der Tonerdemenge und Verzögerung der Kupplungsgeschwindigkeit bedingt wäre, läßt sich durch den von mir erprobten Boraxzusatz leicht beheben.

Zur Erzeugung von 100 kg Azophorrot mit einem Nitranilingehalte von 23—23,5 % waren erforderlich:

	Älteres Verfahren	Verbessertes Verfahren
Paranitranilin in Pulver . . .	27,72 kg	26,00 kg.
Schwefelsäure 66° Bé. . . .	34,48 „	31,92 „
Nitrit 96 %ig	16,55 „	15,54 „
Schwefelsaure Tonerde . . .	48,20 „	52,30 „
Im fertigen Produkt Nitranilin	23,00 „	23,00 „

Daraus berechnen sich folgende Prozentmengen im fertigen Produkt:

Tonerde Al_2O_3	7,39 %	8,02 %.
Natron Na_2O	7,13 „	6,69 „
Gesamtschwefelsäure SO_3 . .	45,00 „	44,40 „

Mit Rücksicht darauf, daß die 66 grädige Säure aber nicht 98 %ig ist, sondern bis 95 % sinkt, wird der Schwefelsäuregehalt etwas geringer

und kann beim alten Produkt mit 43,6 % angenommen werden. Beim neuen Produkt wäre er demgemäß im Mittel 43 %.

Rechnen wir auf Grund dieser Fabrikationsdaten die Säureverhältnisse nach, so ist beim alten Produkt

in der schwefelsauren Tonerde enthalten als SO_3 . . .	= 17,21 %
als Natriumsulfat vorhandenes SO_3	= 9,04 „
als saures Sulfat aus 23 % Nitranilin SO_3	= 13,34 „
berechnete Schwefelsäuremenge SO_3	= 39,59 %
nach dem Ansatz vorhandene Schwefelsäure	= 43,6 „
somit wäre noch ein Überschuß von	ca. 4 %

SO_3 als saures Natriumsalz anzunehmen.

Dagegen haben wir beim verbesserten Produkt

in der schwefelsauren Tonerde enthaltene SO_3	= 18,69 %
als Natriumsulfat vorhandene SO_3	= 8,63 „
an 23 % Nitranilin als saures Sulfat gebunden . . .	= 13,34 „
berechnete Schwefelsäuremenge	= 40,66 %
nach dem Ansatz vorhandene Säuremenge	= 43,00 „
somit wäre hier nur ein Überschuß von	2,34 %

als $NaHSO_4$ anzunehmen.

Immerhin liegt aber auch die Möglichkeit vor, daß sich beim Eindampfen das gebildete Nitrophenol sulfuriert und somit einen entsprechenden Teil der Schwefelsäure in Form einer Phenolsulfosäure einseitig bindet, wodurch sich diese Überschüsse bedeutend vermindern würden.

Rechnen wir die angewendete 66 grädige Schwefelsäure mit 95 %, so haben wir für ein Quantum von 500 g Azophorrot, welches im Ansatze genau 1 Molek. Nitranilinbase enthält, beim alten Verfahren im großen:

Schwefelsäure 100 %ig — 1,76 Molek. 95 %ig — 1,67 Molek. = 3,34 Äquiv.

Nitranilin im Ansatz 138,6 g = 1 Molek. braucht als saures Sulfat 1 Molek. = 2 Äquiv. Säure, als Neutralsalz nur 1 Äquiv.

Nitranilin im fertigen Produkt 115 g = 0,834 Molek. braucht als saures Salz 1,67 Äquiv. oder als Neutralsalz 0,834 Äquiv. Säure.

Nitrit (96 %ig) 82,75 g = 1,15 Molek. braucht ebensoviel Äquiv. Säure.

Schwefelsaure Tonerde 241 g = 0,3625 Molek., enthaltend 2,175 Äquiv. Säure.

Rechnen wir den Diazokörper als neutrales Sulfat, so binden Nitranilin und das Natron aus dem Nitrit zusammen 1,151 + 0,834 = 1,985 Äquiv. Säure, so daß von den vorhandenen 3,34 Äquiv. frei bleiben würden 1,355 Äquiv., wovon die zugesetzten 223,5 ccm Lauge 22 grädig (4,5 normal) 1,005 Äquiv. sättigen und also noch 0,35 Äquiv. Säure frei blieben, bezw. eine entsprechende Menge Diazokörper als saures Sulfat angenommen werden müßte, was einerseits mit dem Verhalten beim Färben, andererseits mit der wiederholt gemachten Beobachtung, daß eine Erhöhung der Laugenmenge um nur 10 % schon schlechtere Resultate liefert, im Widerspruche steht.

Nehmen wir hingegen an, daß auch derjenige Teil des Nitranilins, welcher sich zersetzt, noch Schwefelsäure in irgend einer Form, z. B. als Sulfosäure einseitig bindet, so hätten wir für das Nitranilin 1 Äquiv. Säure in Abzug zu bringen und der schließliche Überschuß an freier Säure wäre nur 0,14 Äquiv.

Führen wir dieselbe Berechnung für das verbesserte Produkt durch, so haben wir, auch auf 500 g fertiges Azophorrot bezogen, im Ansatz 159,6 g Schwefelsäure = 1,63 Molek. bei 100 %iger oder 1,5485 Molek. bei 95 %iger.

Nitranilin im Ansatz 130 g = 0,942 Molek. braucht als saures Sulfat 1,884 Äquiv. Säure, als neutrales Salz nur 0,942 Äquiv.

Nitranilin im fertigen Azophor 115 g = 0,834 Molek. braucht für saures Salz 1,67 oder als neutrales Salz 0,834 Äquiv. Säure.

77,7 g Nitrit 96 %ig = 1,08 Molek. braucht 1,08 Äquiv. Säure.

261,5 g schwefelsaure Tonerde = 0,393 Molek. mit 2,358 Äquiv. Säure.

Nitrit und Nitranilin als neutrale Salze angenommen, binden zusammen 1,914 Äquiv., so daß von den vorhandenen 3,097 Äquiv. Säure nur 1,183 übrig bleiben. Nachdem wir wieder 223,5 ccm 22grädiger Lauge mit 1,005 Molek. $NaOH$ zum Abstumpfen zugeben, würde der Überschuß an freier Säure nur 0,178 Äquiv. betragen. Rechnen wir aber auch hier wieder als Säurebedarf für Diazokörper und Zersetzungsprodukte so viel, wie das im Ansatz enthaltene Nitranilin brauchte, so binden Nitranilin und Nitrit zusammen 2,022 Äquiv. und es bleiben für die Lauge nur 1,075 Äquiv. durch 1,005 Molek. $NaOH$ abzusättigen, wobei die freie Säure bis auf die Spur von 0,070 Äquiv. = 3,50 g Schwefelsäure pro 500 g Azophor verschwindet.

Eine Erhöhung der Laugenmenge ist daher bei dem verbesserten Produkt nicht erforderlich. Bei Zusatz von Borax haben wir dann, wenn wir das frühere Verhältnis 56 g auf 560 g Azophor beibehalten, auf 500 g Azophor 50 g Borax zu nehmen, was auf 1 Molek. schwefelsaurer Tonerde 127,1 g = 0,33 Molek. Borax ist und 0,66 Molek. $NaOH$ entspricht, so daß auf obige Menge 0,26 Molek. $NaOH$ entfallen, welche nach Neutralisation der 0,070 Äquiv. freier Säure $^1/_{12}$ der im Tonerdesulfat enthaltenen Säure abzustumpfen vermögen.

Bezüglich der Volumverhältnisse ist folgendes zu beachten:

560 g Azophorrot in
3 l kaltem Wasser gelöst, geben nach 3stündigem Stehen reichlich
3 l klare Lösung, die man abziehen kann.

Bringt man den Rückstand auf einen Kattunfilter und läßt ihn dort $^1/_2$ Std. abtropfen, so gewinnt man nochmals

150 ccm Lösung, welche, mit den zuerst abgezogenen 3 l vereinigt, zusammen

3150 ccm = 3433 g Azophorlösung von 12,5° Bé. liefert.

Setzt man nun zum Rückstand

860 ccm Waschwasser, rührt ihn damit durch und läßt wieder $^1/_2$ Std. klären, so kann man abermals einen Teil der klaren Flüssigkeit abziehen und erhält

790 ccm einer schwachen Lösung, während der Rückstand, nochmals aufs Filter gebracht, beim Abtropfen noch ca.

60 ccm Filtrat gibt, so daß man durch das Waschen

850 ccm einer schwächeren Azophorlösung gewonnen hat, die nur 1^0 Bé. zeigt. Mischt man dieselbe mit der zuerst erhaltenen starken Lösung, so bekommt man 4 l = 4,3 kg einer Azophorlösung von $10{,}5^0$ Bé.

Das Gewicht des am Filter bleibenden feuchten Rückstandes ist 120—133 g. Die Klärung erfolgt ziemlich schnell, schon in 5—10 Min. zeigt sich, wenn man in Glasgefäßen arbeitet, oben eine Schicht von Schaumbrei, deren Dicke $^1/_7$ bis $^1/_8$ der Gesamthöhe der Flüssigkeit beträgt; darunter steht die nur wenig trübe Lösung. Der schaumige Rückstand am Filter läßt sich vorsichtig etwas ausdrücken, dann wird er nochmals mit Waschwasser durchgerührt, wobei die Klärung noch schneller erfolgt, so daß man im obigen Falle schon nach 20 Min. ca. 780 ccm klare Lösung abziehen kann. Die Kenntnis dieser Volumverhältnisse ist von Wichtigkeit, um beim Arbeiten im großen ohne nachträgliche Einstellung auf das richtige Volumen zu kommen.

Bezüglich der Löslichkeit von Borax will ich hier bemerken, daß eine $10^0/_0$ige Lösung nur über 25^0 C. klar bleibt, darunter aber rasch auskristallisiert. 100 g Borax geben eine Volumenzunahme der Lösung von 50 ccm, und wenn man 1000 ccm kockendes Wasser abkühlt, sinkt das Volumen um ca. 40 ccm auf 960 ccm.

Eine Lösung von 100 g Borax in 1 l kochendem Wasser hat abgekühlt ein Volumen von 1010 ccm und muß bei 25^0 C. verwendet werden, wenn man sie nicht weiter verdünnen kann.

3. Untersuchung von Azophorrot auf explosive Eigenschaften.

Um jedoch mit Rücksicht auf mehrere Fälle, wo das Mülhausener Diazorot von Wackher und Schmitt unter explosionsartigen Erscheinungen in Brand geraten war, sicher zu sein, daß das Azophorrot weder für die Erzeuger noch für den Abnehmer solche Gefahren bedinge und auch beim Transport nicht als ein besonders gefährliches Produkt wie ein Sprengstoff zu behandeln sei, wurden einerseits größere Mustersendungen nach Ostasien geschickt, wo sie bei der Ankunft kontrolliert und auf demselben Wege retourniert wurden, so daß der Inhalt doppelt so lange in den feuchtwarmen Schiffsräumen war, als dies sonst unter normalen Verhältnissen der Fall ist, um dann nach der Rückkehr wieder auf Löslichkeit und Nuance geprüft zu werden, andererseits wurde auf Veranlassung des vor kurzem verstorbenen Direktors Dr. Laubenheimer in dem Berliner Versuchslaboratorium für Sprengstoffe von dessen

Vorstande, Herrn Dr. Fr. Grether, eine eingehende Untersuchung der Substanz vorgenommen, worüber derselbe folgenden Bericht gab:

Untersuchung von Paranitrodiazobenzolsulfat und schwefelsaurer Tonerde auf explosive Eigenschaften.

Die Prüfung des von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning-Höchst übersandten Präparates: Paranitrodiazobenzolsulfat und schwefelsaure Tonerde auf explosive Eigenschaften wurde in folgender Weise ausgeführt:

1. Verhalten beim Erwärmen, Verpuffungsprobe.

Im Reagenzglas in ein kochendes Wasserbad gebracht, trat nach kurzer Zeit dunkle Färbung und Schmelzen unter Aufblähen ein. Die Substanz schwärzt sich, entwickelt einen weißgrauen, schweren Rauch und hinterläßt einen Kohlenrückstand. Darüber war ein Sublimat von farblosen Kristallen erkennbar. Über der freien Flamme im Reagenzrohr erhitzt, verpuffte die Substanz weder bei schnellem noch bei langsamen Erhitzen, sondern verkohlte unter Bildung von Rauch und einem Sublimat.

2. Prüfung auf Abspaltung von salpetriger Säure.

Eine Probe der Substanz gab, im Reagenzglase im Wasserbad gelinde erwärmt, an einem darüber gehaltenen, feuchten Jodzinkstärkepapier sofort eine deutliche Reaktion auf salpetrige Säure = Blaufärbung.

3. Entzündung bezw. Verbrennung.

Das Präparat ließ sich durch eine Bunsenflamme nicht entzünden, die Probe schmolz unter Aufblähen und Verkohlung. Auf ein glühendes Kupferblech geworfen, verbrannte die Substanz rasch, aber ohne zu verpuffen, unter Hinterlassung der anorganischen Bestandteile. Auch durch einen elektrisch zum Glühen erhitzten Platindraht ließ sich die Substanz nicht verbrennen bezw. verpuffen. Sogar nach Beigabe von rauchschwachem Pulver, Nitroglyzerinpulver oder trockener Schießbaumwolle wurde kein anderes Resultat erzielt; die Substanz verkohlte dabei größtenteils.

4. Verhalten gegen Stoß und Schlag.

a) Zwischen Holz. Proben der Substanz auf einer Eichenholzplatte verhielten sich indifferent beim Aufschlagen mit Holzstempeln.

b) Zwischen Porzellan. In einem rauhen, nicht glasierten Porzellanmörser detonierte die Substanz nicht beim Stoßen und Reiben. Der Versuch wurde nun in einem angewärmten Mörser wiederholt, um zu sehen, ob das Präparat bei erhöhter Temperatur empfindlicher ist. Es wurde kein anderes Resultat erzielt; die Proben backten beim Reiben mit dem Pistill zusammen, ohne zu detonieren.

c) Zwischen Eisen. Unter einem eisernen Fallhammer von 2 kg Gewicht trat bei einer Fallhöhe von 2 m keine Detonation der Substanz ein. Auch unter einem Fallgewicht von 20 kg bei 1 m Fallhöhe konnte die Substanz nicht zum Detonieren gebracht werden.

5. Sprengversuche.

Um zu konstatieren, ob das Präparat unter dem Einfluß von explodierendem Knallquecksilber zur Detonation gebracht werden kann, wurden durch schwaches

Pressen in Matrizen Körper von der Form der Zündladungskörper hergestellt. Ein solcher Körper wurde zunächst freistehend mit Hilfe einer Sprengkapsel (2 g Zündsatz) zu detonieren versucht. Detonation der Substanz trat nicht ein; diese wurde teilweise weggeschleudert, blieb im übrigen intakt.

Der Versuch wurde mit einem anderen Preßkörper wiederholt, wobei zur Erhöhung der Initialzündung zwischen Sprengkapsel und Preßkörper trockene Schießbaumwolle eingeschaltet wurde. Auf diese Weise trat keine Detonation der Substanz ein.

Nun wurde noch versucht, das Präparat im geschlossenen Raume durch Knallquecksilber zum Detonieren zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in eine starke, dickwandige Stahlbombe gefüllt, darüber die Sprengkapsel angeordnet, welche ihrerseits durch darüber gebrachtes Nitroglyzerinpulver entzündet werden konnte.

Nachdem die Bombe hermetisch verschlossen worden war, wurde sie durch den elektrischen Strom entzündet. Auch hierbei trat keine Detonation der Substanz ein, diese wurde vielmehr zum Teil verbrannt, zum Teil blieb sie in der Bombe als schwarzer Rückstand zurück. —

Wenn ich dieses Referat hier vollinhaltlich wiedergegeben habe, geschah dies nicht nur, um zu zeigen, wie sorgfältig man sich über die Eigenschaften eines neuen und bisher unbekannten Körpers nach allen Richtungen unterrichten muß, ehe man denselben in den Handel bringt, sondern auch, um den Konsumenten über die Mittel und Wege aufzuklären, wie man sich in zweifelhaften Fällen selbst ein Urteil über Harmlosigkeit oder Gefährlichkeit einer Substanz bilden kann.

4. Erstes Zirkular der Farbwerke Höchst über Anwendung von Azophorrot.

In dem ersten Zirkular No. 104, welches über die Anwendung von Azophorrot für Färberei herausgegeben wurde, wird die Neutralisation mit 25 ccm Lauge von 22° Bé., die vorher mit Wasser auf 100 ccm verdünnt ist, pro 56 g Azophorrot empfohlen. Ausführliche Vorschriften und Angaben behielt ich einem späteren Zirkulare No. 138 vor, welches dann schon auf Grund der in der Praxis gesammelten Erfahrungen verfaßt wurde und auf dessen Inhalt ich, um Wiederholungen zu vermeiden, erst später zurückkommen werde.

5. Das Lösen, Klären und Neutralisieren des Azophorrot in der Praxis.

Auf Grund der ausführlich besprochenen Eigenschaften dieses Produktes habe ich zum rationellen Arbeiten eine Lösungsgarnitur von folgender Einrichtung angewendet und sie in allen Fällen als zweckmäßig gefunden, weshalb ich hier eine genaue Beschreibung gebe.

Der wichtigste Bestandteil ist ein Klärfaß oder Klärbottich aus Holz (Fig. 45) von möglichst schmaler und hoher Zylinderform, mit einem dicht am Boden angebrachten Holzhahn. Dasselbe steht auf einer Unterlage von entsprechender Höhe, so daß man unter den Hahn bequem den Bottich zum Abziehen der klaren Lösung stellen und dazwischen einen mit Kattun bespannten Filterrahmen (Fig. 47) einschieben kann. Durch passende

Unterlagen kann man das Klärfaß etwas nach vorn neigen, so daß der Hahn an der tiefsten Stelle ist.

Die Manipulation ist folgende: Man füllt das Klärfaß mit der zum Lösen erforderlichen Menge möglichst kalten Wassers, wofür man in der Nähe des Fasses die Wasserleitung und im Fasse selbst Marken oder Spunde hat, die das gewünschte Volumen angeben, so daß man das zeitraubende Messen und die Möglichkeit, sich beim Zählen zu irren oder durch unordentliches Abmessen größere Fehler zu machen, vermeidet.

Das Faß kann schon am Abend vorher gefüllt sein, ebenso kann man das erforderliche Quantum Azophor auch schon in einem reinen, trockenen Faß abgewogen bereit haben, um es dann am Morgen unter gutem Umrühren mittelst Krücke ins Wasser zu schütten. Hierdurch

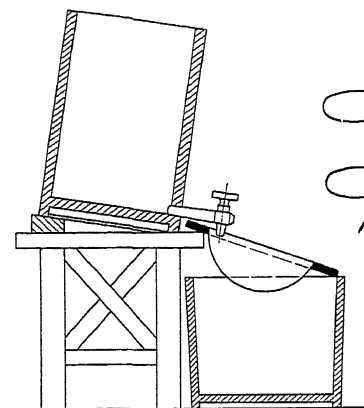
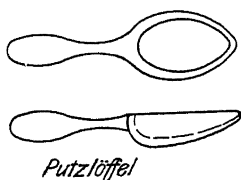
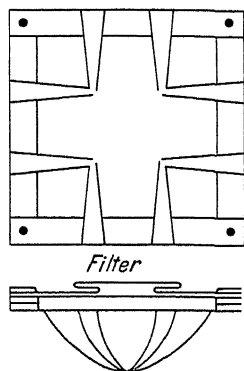



Fig. 45. Fig. 46. Fig. 47.

vermeidet man das Ankleben der Substanz am Boden des Fasses, was der Fall wäre, wenn man das Azophorrot in das leere aber nasse Faß geben und dann erst das Wasser zugießen würde.

Man rührt dann noch einige Zeit durch, bis man am Boden keine Klumpen mehr spürt, was längstens nach 15 Min. der Fall ist; hierauf entfernt man den Rührer und läßt das Faß durch wenigstens 1 Std. ruhig klären.

Wenn man hierauf den Hahn öffnet, kommen zuerst 100—200 ccm Flüssigkeit, die in den Kanälen des Hahnes stand und sich nicht klären konnte, weshalb man sie aufs Filter laufen läßt. Dann erhält man ca. $^3/_4$ vom Volumen der angewendeten Wassermenge in Form einer klaren, hellgelben Lösung, die man entweder direkt auffangen oder aber, wenn man die Operation nicht ständig beaufsichtigen will, auch durchs Filter laufen lassen kann, was bei der klaren Lösung rasch geht.

Sobald die Brühe anfängt trüb zu kommen, schließt man den Hahn und stellt das Faß mehr schräg nach vorn, worauf man nach ca. $^1/_4$ Std. abermals eine Portion klarer Lösung abziehen kann, wenn man, um die

Bildung eines Trichters in der Masse zu vermeiden, den Hahn vorsichtig nur wenig öffnet. Endlich kommt der schaumige Rückstand, den man aufs Filter zum Abtropfen laufen läßt.

Man kann dies beschleunigen, wenn man den Filterrahmen schräg stellt und nach einiger Zeit, wenn sich eine Schlammschicht auf dem Tuch gesammelt hat, dieselbe mit einem hölzernen Löffel (Fig. 46) abnimmt und wieder in das Klärfaß zurückgibt, worauf man das Filter so wendet, daß nun die gereinigte Fläche von der Brühe bedeckt wird. Auf diese Weise kommt schließlich der ganze Rückstand wieder vom Filter ins Faß zurück, wo er dann mit dem kalten Waschwasser gut durchgerührt und gleichzeitig alles von den Wänden des Fasses auf den Boden gespült wird.

Man kann nun die trübe Brühe entweder sofort aufs Filter laufen lassen oder aber besser hierauf wieder kurze Zeit $^1/_4$—$^1/_2$ Std. stehen lassen, worauf man dann abermals den größten Teil des Waschwassers klar aufs Filter bekommt, so daß es rasch durchläuft. Schließlich läßt man den schaumigen Rückstand am Filter abtropfen.

Hat man größere Partien in Behandlung, so läßt sich die Arbeit ganz gut so einteilen, daß man mit dem Klären vormittags so weit fertig ist und den letzten Rückstand noch über Mittag am Filter abtropfen läßt, um die Brühe nachmittags sofort neutralisieren und mit dem Entwickeln beginnen zu können.

Die so erhaltene saure Azophorlösung ist sehr gut haltbar und man könnte das Klären und Filtrieren auch über Nacht vor sich gehen lassen, doch hat die Arbeit bei Tag den Vorteil, daß man kontrollieren kann, ob nicht durch Undichtheit der Gefäße oder zu starken Zufluß der Lösung aufs Filter ein Teil durch Überlaufen verloren geht.

Zum Neutralisieren der Flotte darf man die 22grädige Lauge nicht in dieser Stärke zugeben, weil man hierdurch örtliche Tonerdefällungen und vielleicht auch Ausscheidungen von freiem Diazokörper, der sich hierbei leicht zersetzt und verharzt, bekommen könnte, sondern die Lauge muß noch mit Wasser verdünnt und dann unter gutem Rühren in dünnem Strahle zugesetzt werden, so daß die an der Eintrittsstelle des Strahles sichtbaren Flocken von Tonerdehydrat beim Rühren immer wieder rasch verschwinden und sich lösen. Die Lauge muß auch möglichst kalt sein, ebenso das zum Verdünnen benutzte Wasser.

Verschwinden die Flocken (welche in der gelben Brühe auch gelb erscheinen) nicht so rasch, so muß man den Laugenzusatz unterbrechen und zuerst rühren, bis der Niederschlag wieder gelöst ist, dann aber die Stärke des Strahles entsprechend vermindern, da sonst, ebenso wie durch zu rasches Eingießen oder mangelhaftes Rühren und noch mehr bei ungenügend verdünnter oder warmer Lauge wahrscheinlich infolge örtlicher Erwärmung bei Alkali-Überschuß, teilweise Zersetzung eintritt, wodurch man trübe, schlechter haltbare und nicht so schön und blaustichig färbende Brühen erhält.

Man verwendet für die Lauge bei kleineren Mengen einen Topf mit Heber, bei größeren einen entsprechenden Holzkübel mit einem Hahn am Boden, welchen man mittelst eines Brettes über den Bottich mit geklärter Azophorlösung stellt, und während die verdünnte Lauge zufließt, mit einer Krücke mit Löchern oder besser einem reinen Weidenbesen tüchtig durchrührt.

In manchen Färbereien pflegt man ca. $^2/_3$ der Laugenmenge schon nach dem ersten Abziehen zuzugeben, damit man dies in noch langsamer und in dünner fließendem Strahle tun kann und den Rest erst, nachdem das Waschwasser dabei ist. Natürlich darf man hierbei nicht die ganze Lauge vorher hineingeben, da man sonst einen Überschuß hätte, der die Brühe verderben kann.

Nach dem Zusatz der Lauge ist die Lösung etwas mehr orange und an der Oberfläche bildet sich beim Stehen ein schwaches Häutchen von braunen Flocken, die jedoch nicht weiter stören. Zuletzt setzt man die kalte Dextrinlösung zu und rührt sie ein. Ein vorheriges Mischen von Dextrin mit Lauge ist nicht zu empfehlen, indem die Mischung beim Stehen dunkelbraunrot wird und beim Einrühren ein stürmisches Aufschäumen erzeugt, während die Azophorlösung eine schmutzig bordeauxrote Farbe annimmt und sich rascher zersetzt. Auch die damit erhaltenen Färbungen sind schlechter.

Da nach erfolgtem Zusatz der Dextrinlösung beim Rühren viel Schaum entsteht, der, weil er durch das Dextrin klebrig ist, nicht mehr so rasch verschwindet, soll man nachher nicht mehr viel rühren, und wäre auch aus diesem Grunde ein Zusatz des Dextrins vor der Lauge unzweckmäßig, abgesehen davon, daß bei etwas zu raschem Laugenzusatz auch wieder die ungünstige Wirkung einer Mischung von Dextrin und Lauge örtlich auftreten könnte.

Kalkulation für 100 l fertige Azophorrotlösung für Prima-Farbe
(entsprechend 27 g Nitranilin pro Liter).

11,2 kg Azophorrot PN à 1,25 M.	14,00 M.
5 l = 5,882 kg Natronlauge 22° Bé. à 6 Pf.	0,35 „
5 l = 6 kg Dextrinlösung B II = 2 kg Dextrin à 25 Pf. .	0,50 „
Eventuell 1120 g Borax à 0,40 M.	(0,45 „)
100 l Lösung kosten	14,85 M.
oder mit Borax	15,30 „

somit 1 l ohne Borax 14,9 Pf., mit Borax 15,3 Pf.

Praktische Dimensionen der Gefäße.

Klärfaß (Fig. 45) für 45 l:
Durchmesser oben 36 cm, unten 33 cm;
Lichte Höhe 58 cm.

Klärfaß für 100 l:
Oberer Durchmesser 41 cm, unterer 38 cm;
Lichte Höhe 88 cm.

Für 160—200 l nimmt man ein Petrolfaß.

Bottiche für die geklärte Flotte:

für 60—80 l ein halbes Petrolfaß;

für 100—130 l Durchmesser oben 60, unten 55, lichte Höhe 60 cm;

für 200 l ein Petrolfaß oder besser ein Sirupfaß à 300 l, das man 15—20 cm vom Deckel absägt.

Filterrahmen (Fig. 47) aus Latten, ca. 60 cm im Quadrat (für große Ansätze bis auf 1 m im Quadrat).

Das Filtertuch, welches ca. 20 cm größer sein soll als der Rahmen, z. B. 80 cm im Quadrat, wird vorher gut ausgekocht, um Schlichte und Appretur zu entfernen. Es soll kein zu dicht geschlagenes Gewebe sein, sonst filtriert es zu schwer und langsam, aber auch nicht so locker, daß Schlamm mit durchgeht. Am besten sind leicht gerauhte Stoffe, Barchente oder Baumwoll-Flanelle, die leicht und gut netzen, die klare Brühe rasch durchlaufen lassen, den Schlamm aber sehr gut zurückhalten. Der Stoff wird auf den Rahmen genagelt, indem man den Rand umschlägt, damit die Nägel nicht ausreißen; dann macht man auf jeder Seite zwei symmetrische Falten, wie dies aus der Skizze wohl leicht ersichtlich ist, und nagelt sie fest, so daß sich der am Filter sitzende Schlamm leicht durch Abstreichen mit dem ovalen hölzernen Putzlöffel entfernen läßt, wobei man aber ein zu starkes Drücken vermeiden muß, da sonst sofort Schlamm durchgeht. Das Filter muß nach jedesmaligem Gebrauch gereinigt und ausgespült werden, sonst wird es bald brüchig.

Für praktische Zwecke kann man die Zunahme des Volumens, welche das zum Lösen des Azophorrot angewendete Wasser, also inklusive des Waschwassers, durch das Azophorrot erfährt, wenn man die Lösung vom Schlamm abfiltriert hat, mit $^1/_4$ vom Gewicht des Azophorrot annehmen, so daß 4 kg Azophorrot einer Volumenzunahme von 1 l entsprechen. Dieses Verhältnis habe ich unter gleichzeitiger Abrundung der Wassermengen meinen folgenden Tabellen zugrunde gelegt und dieselben haben sich in allen Fällen als richtig und zuverlässig bewährt und von seiten der Färber, denen sie die Arbeit des Umrechnens auf größere oder kleinere Partien ersparten, allgemeine Anerkennung gefunden.

Was die Dextrinlösung 1 : 2 betrifft, bei der 1 kg Dextrin mit 2 l Wasser gelöst 2,5 l = 3 kg Lösung gibt, so ist zu bemerken, daß sie, wenn man gutes, weißes Dextrin hat, an demselben Tage bereitet und verbraucht werden muß, da sie beim Stehen über Nacht, besonders in der kühleren Jahreszeit schon sehr dick wird und sich dann nicht mehr mit der wäßrigen Lösung durch Einrühren gleichmäßig vermischen läßt.

Laugen-Zusatz zu den Azophor-Standflotten.

Beim Entwickeln mit Azophorrot zeigt sich oft die Erscheinung, daß die ersten 2—4 Pfd. Garn schwieriger netzen und in der Farbe gelber bleiben. Um dies zu beheben, setzt man zur Terrine noch etwas

(Fortsetzung des Textes auf Seite 256.)

6. Tabelle der Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. Azophorrot prima Farbe diverser Stärken auf der Terrine von Hand (ohne Boraxzusatz).

a) Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. Azophorrot Ia-Farbe normaler Stärke und — 1/11 lichter auf der Terrine von Hand (ohne Borax).

	Garnmenge:	50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Normale Stärke, 25 l Standfl., 3/4 l Nachb.	Azophorrot PN . g	3360	5600	7560	9800	11760
	Kaltes Wasser . . l	18	30	40	52,5	63
	Waschwasser . . . l	5,5	9	12,5	15,5	18,5
	Lauge 22° Bé. ccm	1500	2500	3375	4375	5250
	Lauge 22° Bé. g	1765	2941	3971	5147	6176
	Wasser l	3	5	6,75	8,75	10,5
	Dextrinlös. BII l	1,5	2,5	3,375	4,375	5,250
	(1 kg Dext. + 2 l W.) kg	1,8	3	4,050	5,250	6,300
	Portion l	30	50	67,6	87,5	105
	Materialkosten . . . M.	4,47	7,43	10,07	13,04	15,60
	25 l Standfl. Ansatz . . .	12,5 l Diazolösung, 12,375 l Wasser, 250 g Dextrin.				
	25 l Standfl. Dextrinwert	0,06 M.				
	Für Nachbesserung l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Ges.-Materialkosten M.	4,53	7,49	10,13	13,10	15,66
	Preis pro Pfd. . . . Pf.	9,1	7,5	6,75	6,6	6,3
Farbe — 1/11 lichter, 25 l Standfl., 3/4 l Nachb.	Azophorrot PN . g	3055	5091	6873	8909	10691
	Kaltes Wasser . . l	18	30	40	52,5	63
	Waschwasser . . . l	5,6	9,15	12,75	15,75	18,8
	Lauge 22° Bé. ccm	1364	2273	3068	3977	4773
	Lauge 22° Bé. g	1605	2674	3610	4679	5615
	Wasser l	3	5	6,75	8,75	10,5
	Dextrinlös. BII l	1,637	2,728	3,682	4,773	5,727
	(1 kg Dext. + 2 l W.) kg	1,964	3,273	4,418	5,727	6,873
	Portion l	30	50	67,6	87,5	105
	Materialkosten . . . M.	4,08	6,79	9,19	11,90	14,27
	25 l Standfl. Ansatz . . .	12,5 l Diazolösung, 12,363 l Wasser, 273 g Dextrin.				
	25 l Standfl. Dextrinwert	0,07 M.				
	Für Nachbesserung l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Ges.-Materialkosten M.	4,15	6,86	9,26	11,97	14,34
	Preis pro Pfd. . . . Pf.	8,3	6,9	6,2	6	5,7

b) Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. Azophorrot Ia-Farbe um $^2/_{11}$ und $^3/_{11}$ lichter auf der Terrine von Hand (ohne Borax).

	Garnmenge:		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Farbe — $^3/_{11}$ lichter, 25 l Standfl., $^3/_4$ l Nachb.	Azophorrot PN	g	2749	4582	6186	8018	9622
	Kaltes Wasser	l	18	30	40	52,5	63
	Waschwasser	l	5,65	9,25	12,85	16	19
	Lauge 22° Bé.	ccm	1227	2046	2762	3580	4296
		g	1444	2406	3249	4211	5053
	Wasser	l	3	5	6,75	8,75	10,5
	Dextrinlösung B II	l	1,773	2,955	3,890	5,171	6,204
	(1 kg Dext. + 2 l W.)	kg	2,127	3,546	4,786	6,205	7,446
	Portion	l	30	50	67,6	87,5	105
	Materialkosten	M.	3,70	6,17	8,34	10,80	12,96
	25 l Standfl. Ansatz		12,5 l Diazolösung, 12,352 l Wasser, 295 g Dextrin.				
	25 l Standfl. Dextrinwert		0,075 M.				
	Für Nachbesserung	l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten	M.	3,78	6,25	8,42	10,88	13,04
	Preis pro Pfund	Pf.	7,6	6,25	5,6	5,4	5,2
Farbe — $^3/_{11}$ lichter, 25 l Standfl. $^3/_4$ l Nachb.	Azophorrot PN	g	2444	4073	5498	7127	8553
	Kaltes Wasser	l	18	30	40	52,5	63
	Waschwasser	l	5,75	9,4	13	16,2	19,3
	Lauge 22° Bé.	ccm	1091	1818	2455	3182	3819
		g	1284	2139	2888	3743	4492
	Wasser	l	3	5	6,75	8,75	10,5
	Dextrinlösung B II	l	1,909	3,182	4,295	5,569	6,681
	(1 kg Dext. + 2 l W.)	kg	2,291	3,819	5,154	6,682	8,019
	Portion	l	30	50	67,6	87,5	105
	Materialkosten	M.	3,33	5,54	7,50	9,71	11,64
	25 l Standfl. Ansatz		12,5 l Diazolösung, 12,340 l Wasser, 318 g Dextrin.				
	25 l Standfl. Dextrinwert		0,08 M.				
	Für Nachbesserung	l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten	M.	3,41	5,62	7,58	9,79	11,72
	Preis pro Pfund	Pf.	6,8	5,6	5,1	4,9	4,7

c) Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. Azophorrot Ia-Farbe um — $^4/_{11}$ lichter auf der Terrine von Hand (ohne Borax).

Farbe — $^4/_{11}$ lichter, 25 l Standfl., $^3/_4$ l Nachb.

Garnmenge:		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Azophorrot PN	g	2138	3564	4811	6236	7484
Kaltes Wasser	l	18	30	40	52,5	63
Waschwasser	l	5,8	9,5	13,2	16,4	19,6
Lauge 22° Bé.	ccm	955	1591	2148	2784	3342
	g	1123	1872	2527	3275	3930
Wasser	l	3	5	6,75	8,75	10,5
Dextrinlösung B II	l	2,046	3,409	4,662	5,967	7,158
(1 kg Dext. + 2 l W.)	kg	2,455	4,092	5,522	7,159	8,592
Portion	l	30	50	67,6	87,5	105
Materialkosten	M.	2,94	4,91	6,62	8,58	10,32
25 l Standfl. Ansatz		12,5 l Diazolösung, 12,328 l Wasser, 341 g Dextrin.				
25 l Standfl. Dextrinwert		0,085 M.				
Für Nachbesserung	l	18	36,75	55,5	74,25	93
Gesamt-Materialkosten	M.	3,13	5	6,71	8,67	10,41
Preis pro Pfund	Pf.	6,2	5	4,5	4,33	4,2

Natronlauge zu, da das bessere Netzen später nur von einer weitergehenden Neutralisation durch Alkali aus der Grundierung herrührt. Als günstigstes Verhältnis hat sich ergeben, 6 Volumprozent 22grädiger Lauge vom Gewicht des in der Standflotte enthaltenen Azophorrot zu nehmen, so daß auf je 56 g Azophorrot, die bereits mit 25 ccm Lauge neutralisiert sind, noch 3,36 ccm, also im ganzen 28,36 ccm entfallen. Für eine Terrine von 25 l Inhalt à 56 g Azophorrot wären dies 84 ccm 22grädiger Lauge, wobei man sogar noch etwas höher, bis 100 ccm gehen kann. Zweckmäßig verdünnt man die Lauge vorher mit etwas Wasser. Wenn man jedoch zum Verdünnen der Diazolösung vorrätiges Dextrinwasser C benutzt, dürfte man die Lauge nicht damit mischen, sondern man müßte sie in die fertig gemischte Standflotte tropfenweise und vorsichtig unverdünnt einrühren.

Verwendung der Standflotten-Restanten.

Manche Färber haben sich auch in der Weise geholfen, daß sie zum Verdünnen der Diazolösung für die Standflotte anstatt Dextrinwasser die vom vorigen Tage übrige Entwicklungsbrühe, sowie noch einen kleinen Laugenzusatz verwendeten. Dies ist aber nicht zu empfehlen, weil sich in diesem Restanten doch größere Mengen von Zersetzungsprodukten befinden, welche auch wieder die Nuance gelber machen.

F. Salomon (Rumburg) versuchte wieder den Restanten dadurch noch auszunutzen, daß er ihn beim Auflösen der nächsten Azophorrotmenge zugab.

(Fortsetzung des Textes auf Seite 259.)

7. Tabelle der Entwicklungsansätze für 250 Pfd. Azophorrot Ia-Farbe diverser Stärken auf der Terrine von Hand (ohne Borax).

Stärke:	normal	— 1/11	— 2/11	— 3/11	— 4/11
Kaltes Wasser l	63	63	63	63	63
Azophorrot PN. . . . . . kg	11,760	10,690	9,620	8,555	7,485
Kaltes Waschwasser . . . l	18,5	18,8	19	19,3	19,6
Natronlauge 22° Bé. . ccm	5250	4773	4296	3819	3342
Natronlauge 22° Bé. . . g	6176	5615	5053	4492	3930
Kaltes Wasser l	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Portion A l	99,75	99,27	98,8	98,32	97,84
Materialkosten. . . . . M.	15,07	13,69	12,33	10,96	9,59
Dextrinlösung B II: Dextrin . . . kg	2,1	2,291	2,482	2,673	2,864
Dextrinlösung B II: Wasser. . . . l	4,2	4,58	4,96	5,35	5,73
Portion B l	5,25	5,73	6,2	6,68	7,16
Materialkosten. . . . . M.	0,53	0,58	0,63	0,68	0,73
Diazolösung A + B l	105	105	105	105	105
Materialkosten. . . . . M.	15,60	14,27	12,96	11,64	10,32
Terrinenansatz: Diazolösung A + B . l	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Terrinenansatz: 12,5 l Lösg. C: Wasser. . . l	12,375	12,363	12,352	12,340	12,328
Terrinenansatz: 12,5 l Lösg. C: Dextrin . . g	250	273	295	318	341
Terrinenansatz: Standflottenvolumen l	25	25	25	25	25
Terrinenansatz: Wert des Dextrinzus. M.	0,06	0,07	0,075	0,08	0,085
Bedarf für Nachbesserung . .	Für $s = {}^3/_4$ l nötig 124 × 0,750 l = 93 l Diazolösg.				
Gesamt-Materialkosten . . . M.	15,66	14,34	13,04	11,72	10,41
Preis pro Pfund . . . . . . Pf.	6,3	5,7	5,2	4,7	4,2

Bemerkungen zu den Tabellen 7 u. 8.

Die Tabellen 7 u. 8 geben die für jeden Ansatz erforderlichen Dextrinmengen unmittelbar an und ist bei den schwächeren Ansätzen eine größere Wassermenge zum Lösen desselben disponibel, so daß die Verhältnisse der Lösung B II (auf 1 kg Dextrin 2 l kochendes Wasser = 2,5 l Lösung = 3 kg B II) überall zutreffen.

8. Tabelle der Entwicklungsansätze für 500 Pfd. Azophorrot Ia-Farbe diverser Stärken auf der Passiermaschine (ohne Borax).

Stärke:		normal	— $^1/_{11}$	— $^2/_{11}$	— $^3/_{11}$	— $^4/_{11}$
Kaltes Wasser	l	120	120	120	120	120
Azophorrot PN	kg	22,400	20,364	18,328	16,292	14,256
Kaltes Waschwasser	l	36	36,5	37	37,5	38
Natronlauge 22° Bé.	l	10,000	9,091	8,182	7,273	6,363
Natronlauge 22° Bé.	kg	11,764	10,695	9,625	8,555	7,486
Kaltes Wasser	l	20	20	20	20	20
Portion A	l	190	189,1	188,2	187,3	186,4
Materialkosten	M.	28,72	26,07	23,50	20,89	18,28
Dextrinlösung B II: Dextrin	kg	4,000	4,370	4,730	5,100	5,470
Dextrinlösung B II: Wasser	l	8	8,74	9,46	10,2	10,94
Portion B	l	10	10,91	11,82	12,73	13,64
Materialkosten	M.	1,00	1,09	1,18	1,27	1,36
Diazolösung A + B	l	200	200	200	200	200
Materialkosten	M.	29,72	27,16	24,68	22,16	19,64
Füllung der beiden Tröge: Diazolösung	l	25	25	25	25	25
Füllung der beiden Tröge: 25 l Lösg. C: Wasser	l	24,75	24,73	24,7	24,68	24,66
Füllung der beiden Tröge: 25 l Lösg. C: Dextrin	g	500	546	590	636	682
Füllung der beiden Tröge: Standflottenvolumen	l	50	50	50	50	50
Füllung der beiden Tröge: Wert d. Dextrinzus.	M.	0,13	0,14	0,15	0,16	0,18
Bedarf für Nachbesserung		Für $s = 0,7$ l nötig $2 \times 124 \times 0,7$ l $= 173,6$ Diazolösg.				
Gesamtmaterialkosten	M.	29,85	27,30	24,83	22,32	19,82
Preis pro Pfund	Pf.	6	5,5	5	4,5	4

Weitere Bemerkungen zu den Tabellen 7 u. 8.

Der Volumausgleich erfolgt durch die steigenden Mengen Waschwasser bei der Azophorlösung, da es beim Arbeiten bequemer ist, die markierten Gefäße immer benutzen zu können; man hat dann nur bei helleren Farben $^1/_2$—2 l Waschwasser extra abzumessen und zuzugeben, die übrigen Wassermengen bleiben überall die gleichen.

Die Dextrinlösung hat überall das gleiche Stärkenverhältnis: 2 l Wasser auf 1 kg Dextrin.

(Fortsetzung des Textes von S. 256.)
Diese Methode hat gegenüber der vorigen den Vorteil, daß sich die Bestandteile der alten Brühe auf den ganzen neuen Ansatz verteilen, dagegen den Nachteil, daß man Dextrin in die Lösung bringt, wodurch das Klären und Filtrieren erschwert wird.

Weitergehende Neutralisation von Azophorlösungen und Färbungen.

Bezüglich der Laugenmenge im Azophorrotbade habe ich wiederholt durch Versuche konstatiert, daß eine Reduktion der Laugenmenge bei merklich schlechterem Netzen ein gelberes Rot liefert, während eine Erhöhung der Laugenmenge schon bei 5 % und noch mehr bei 10 % Überschuß eine mehr bordeauxrote Farbe ergibt.

Alle diese Schwierigkeiten verschwanden aber, als ich Azophorlösungen zum Färben benutzte, die durch Zusatz von 5—5,6 g Borax auf 56 g bereits mit 25 ccm 22grädiger Lauge neutralisiertes Azophorrot noch weiter abgestumpft waren, und ich habe daher alle anderen Mittel nicht weiter verfolgt. Schließlich versuchte ich auch noch, das entwickelte Garn, und zwar sofort nach dem Entwickeln und auch nach 1stündigem Liegen vor dem Spülen durch ein Sodabad von 1 g pro Liter Wasser zu nehmen, um zu sehen, ob vielleicht hierdurch eine blauere Nuance erreichbar wäre; aber die Farbe war bei der sofortigen Passage direkt schlechter, während bei dem nach 1stündigem Liegen behandeltem Garn kein Unterschied zu sehen war. Eine alkalische Waschbrühe hat daher in dieser Weise keinen Zweck.

9. Kleinere Ansätze für Passiermaschine (Hauboldt).

I-Farbe norm. Stärke, 25 l Standflotte, 0,7 l Nachb.

Garnmenge:	200 Pfd.	250 Pfd.	300 Pfd.	350 Pfd.	400 Pfd.
Azophorrot PN . . . kg	10,416	12,516	14,280	16,520	18,480
Kaltes Wasser l	55,8	67	76	88,5	99
Waschwasser l	17	19,75	23.5	26,5	29,5
Lauge 22° Bé. . . ccm	4650	5588	6375	7375	8250
Lauge 22° Bé. . . g	5472	6573	7500	8677	9706
Wasser l	9,3	11,175	12,75	14,75	16,5
Dextrinlösung B II l	4,65	5,59	6,375	7,375	8,25
(1 kg Dext. + 2 l W.) kg	5,58	6,70	7,65	8,85	9,90
Portion l	93	111,75	127,5	147,5	165
Materialkosten . . . . . M.	13,86	16,65	19,00	21,98	24,58
Standflotte für 2 Tröge: Diazolösung. l	25	25	25	25	25
Dextrinwasser C 2%ig . . l	25	25	25	25	25
Dextrinwert. M.	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Für Nachbesserung . . l	68,6	86,1	103,6	121,1	138,6
Gesamt-Materialkosten M.	13,99	16,78	19,13	22,11	24,71
Preis pro Pfund . . . . Pf.	7	6,5	6,4	6,3	6,2

10. Trog- und Terrinen-Ansätze für Prima-Farbe.

Stärke:		normal	— 1/11	— 2/11	— 3/11	— 4/11
		Für 30				
Diazolösung	l	15	15	15	15	15
darin enthalten Azophorrot	g	1680	1500	1380	1200	1080
Wasser	l	14,250	14,182	14,114	14,045	13,977
Lösung B II	ccm	750	818	886	955	1023
(1 kg Dext. + 2 l W.)	. g	900	982	1064	1145	1227
darin enthalten Dextrin . .	g	300	327	355	382	409
Eventueller Zusatz von	ccm	101	90	83	72	65
Natronlauge 22° Bé. .	. g	119	106	98	85	77
Portion.	l	30,1	30,09	30,08	30,07	30,065
		Für 25 l:				
Diazolösung	l	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
darin enthalten Azophorrot	g	1400	1250	1150	1000	900
Wasser	l	11,875	11,818	11,761	11,704	11,647
Lösung B II	ccm	625	682	739	796	853
(1 kg Dext. + 2 l W.)	. g	750	818	886	954	1022
darin enthalten Dextrin . .	g	250	273	295	318	341
Eventueller Zusatz von	ccm	84	75	69	60	54
Natronlauge 22° Bé. .	. g	99	89	81	71	64
Portion.	l	25,08	25,08	25,07	25,06	25,05
		Für 20 l:				
Diazolösung	l	10	10	10	10	10
darin enthalten Azophorrot	g	1120	1000	920	800	720
Wasser	l	9,5	9,455	9,409	9,363	9,318
Lösung B II	ccm	500	545	591	637	682
(1 kg Dext. + 2 l W.)	. g	600	655	709	763	818
darin enthalten Dextrin . .	g	200	218	236	254	273
Eventueller Zusatz von	ccm	67	60	55	48	43
Natronlauge 22° Bé. .	. g	79	71	65	57	51
Portion.	l	20,07	20,06	20,06	20,05	20,04

Bemerkungen zur Tabelle 10 (u. 15).

Der Laugenzusatz ist, wie ersichtlich, von verschwindendem Einfluß auf das Volumen V_2, so daß man die Wassermenge deswegen nicht zu vermindern braucht; ebenso ist der Preis von ca. 0,6 Pf. pro Partie schon bei 50 Pfd. Garn zu vernächlässigen.

II. Entwicklung von Azophorrot in schwächeren Flotten.

Wie wir bereits im allgemeinen Kapitel über die Entwicklung sowie in den speziellen Besprechungen der verschiedenen Rezepte für Nitranilin, Nitrosamin, Nitrazol usw. gesehen haben, suchten die meisten der konkurierenden Fabriken durch Herausgabe von recht billig scheinenden Rezepten die Abnehmer zu überzeugen, daß sie mit dem Produkt der betreffenden Firma viel billiger und ökonomischer arbeiten würden als mit dem Azophorrot, ohne jedoch hiermit einen anderen Erfolg zu erzielen als ein allgemeines Herabdrücken der Farblöhne und in letzter Linie auch der Preise für die Entwickler selbst; gleichzeitig wurden dadurch ihre eigenen Techniker vor unlösbare Aufgaben gestellt und das Vertrauen der Kunden zu den seitens der Fabriken herausgegebenen Rezepten erschüttert.

Um nun aber die Kunden nicht zu verlieren, mußte ich suchen, auch mit dem Azophorrot billiger zu arbeiten, als dies bei dem bereits beschriebenen Verfahren für Prima-Farben der Fall war, und nachdem sich hauptsächlich nur an zwei Körpern nennenswerte Ersparnisse machen lassen, dem Ölzusatz in der Grundierung und dem Entwickler, so benutzte ich einerseits ölärmere Grundierungen, wie wir sie bereits kennen gelernt haben (II, III und V), andererseits schwächere Entwicklungsbrühen, die jedoch wieder einen entsprechend höheren Dextrinzusatz bekommen mußten, um nach Maßgabe des langsameren Kuppelns auch langsamer zu netzen, und durch genügende Nachbesserung auf der notwendigen Stärke erhalten wurden.

So entstand eine Reihe schwächerer Entwicklungsbäder, zunächst II für Farben normaler Stärke, die entweder mit der billigeren Grundierung II oder aber auch mit der für Prima-Farbe normaler Stärke bestimmten Naphtholbrühe gebeizt wurden. Dort, wo man eine etwas hellere Farbe haben wollte, nahm ich anstatt der um $^1/_{11}$ schwächeren Prima-Beize die billigere Grundierung III und zum Entwickeln entweder den Ansatz III oder statt dessen, um bei weniger geübten Arbeitern sicher zu sein, die stärkere Entwicklungsbrühe II, welche dann in der Konzentration beim Arbeiten eher etwas steigt, so daß man auch bei nicht ganz genauem Nachbessern keine Erschöpfung zu befürchten hat.

Für noch lichtere Farben kam dann Grundierung V und als Entwicklungsbäder zunächst der reichlicher gehaltene Ansatz IV und der knapp gerechnete Ansatz V in Betracht, doch kann man auch wieder Ansatz III oder II verwenden.

12a. Tabelle der Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. Azophorrot II (normaler Stärke) und für Rot III (— $^1/_{11}$ lichter) für Handarbeit auf der Terrine (ohne Borax).

	Garnmenge:		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Farbe II norm. Stärke, 21 l Standfl., $^3/_4$ l Nachb.	Azophorrot PN	g	2142	3717	5292	6867	8442
	Kaltes Wasser	l	12	22	32	42	52
	Waschwasser	l	5,7	8,9	12,1	15,3	18,5
	Natronlauge 22° Bé.	ccm	956	1660	2363	3066	3769
		g	1129	1958	2788	3618	4448
	Wasser	l	3	5	7	9	11
	Dextrinlösung B III	l	3,333	5,785	8,225	10,675	13,134
	(1 kg Dext. + 3 l W.)	kg	3,810	6,610	9,400	12,200	15,010
	Portion	l	25,525	44,275	63,010	81,760	100,513
	Materialkosten	M.	2,99	5,18	7,37	9,57	11,76
	21 l Standflotte: Ansatz		7,5 l Diazolösung, 13,25 l Wasser, 504 g Dextrin.				
	21 l Standflotte: Dextrinwert		0,13 M.				
	Für Nachbesserung	l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten	M.	3,12	5,31	7,50	9,70	11,89
	Preis pro Pfund	Pf.	6,25	5,3	5	4,9	4,8
Farbe III — $^1/_{11}$ lichter, 21 l Standfl., $^3/_4$ l Nachb.	Azophorrot PN	g	2000	3500	5000	6500	8000
	Kaltes Wasser	l	13	24	35	45	54
	Waschwasser	l	4,1	6,2	8,25	11,35	14,43
	Natronlauge 22° Bé.	ccm	893	1563	2232	2902	3572
		g	1050	1837	2625	3413	4201
	Wasser	l	3	5	7	9	12
	Dextrinlösung B III	l	3,5	6,125	8,75	11,375	14
	(1 kg Dext. + 3 l W.)	kg	4	7	10	13	16
	Portion	l	25	43,75	62,5	81,25	100
	Materialkosten	M.	2,81	4,92	7,03	9,14	11,25
	21 l Standflotte: Ansatz		7 l Diazolösung, 13,71 l Wasser, 575 g Dextrin.				
	21 l Standflotte: Dextrinwert		0,14 M.				
	Für Nachbesserung	l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten	M.	2,95	5,06	7,17	9,28	11,39
	Preis pro Pfund	Pf.	5,9	5,1	4,8	4,6	4,6

12b. Tabelle der Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. Azophorrot IV und V (um — 3/11 lichter) für Handarbeit auf der Terrine (ohne Borax).

Garnmenge:	50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Farbe IV — 3/11 lichter, 21 l Standflotte, 3/4 l Nachb.					
Azophorrot PN . . . g	1807	3120	4432	5745	7057
Kaltes Wasser l	13	24	35	45	54
Waschwasser l	5	7,3	9,5	12,9	16,2
Natronlauge 22° Bé. ccm	807	1393	1978	2565	3151
Natronlauge 22° Bé. g	950	1637	2327	3016	3706
Wasser l	3	5	7	9	12
Dextrinlösung BIII . l	3,52	6,1	8,64	11,2	13,75
(1 kg Dext. + 3 l W.) . kg	4,03	6,95	9,88	12,8	15,73
Portion l	25,8	44,55	63,3	82	100,8
Materialkosten . . . . . M.	2,57	4,44	6,30	8,16	10,02
21 l Standfl. Ansatz	7,8 l Diazolösung, 12,940 l Wasser, 515 g Dextrin.				
21 l Standfl. Dextrinwert . . .	0,13 M.				
Für Nachbesserung . . l	18	36,75	55,5	74,25	93
Gesamt-Materialkosten . M.	2,70	4,57	6,43	8,29	10,15
Preis pro Pfund . . . . Pf.	5,4	4,6	4,3	4,2	4,1
Farbe V — 3/11 lichter, 21 l Standflotte, 3/4 l Nachb.					
Azophorrot PN . . . g	1500	2625	3750	4875	6000
Kaltes Wasser l	10	20	30	40	50
Waschwasser l	6,6	9	12	14,66	16,5
Natronlauge 22° Bé. ccm	670	1172	1674	2176	2679
Natronlauge 22° Bé. g	790	1381	1974	2566	3158
Wasser l	3	5	7	9	12
Dextrinlösung BIII . l	4,375	7,9	10,94	14,22	17,5
(1 kg Dext. + 3 l W.) . kg	5	9	12,5	16,25	20
Portion l	25	43,75	62,5	81,25	100
Materialkosten . . . . . M.	2,24	3,91	5,69	7,26	8,94
21 l Standfl. Ansatz	7 l Diazolösung, 13,650 l Wasser, 700 g Dextrin.				
21 l Standfl. Dextrinwert . . .	0,18 M.				
Für Nachbesserung . . l	18	36,75	55,5	74,25	93
Gesamt-Materialkosten . M.	2,42	4,09	5,87	7,44	9,12
Preis pro Pfund . . . . Pf.	4,8	4,1	3,9	3,7	3,65

13. Tabelle der Entwicklungsansätze für 250 Pfd. Azophorrot II bis V diverser Stärken auf der Terrine von Hand (ohne Borax).

Farbe und Stärke:		II normal	III — 1/11	VI — 1/11	IV — 3/11	V — 3/11
Kaltes Wasser	l	52	54	Entwicklungsbad VI ist ohne Boraxzusatz nicht zu empfehlen und auch nicht im Großen ohne Zusatz versucht.	54	50
Azophorrot PN	g	8442	8000		7057	6000
Kaltes Waschwasser	l	18,5	14,5		16,2	16,5
Natronlauge 22° Bé.	ccm	3769	3572		3151	2680
	g	4448	4202		3706	3158
Kaltes Wasser	l	11	12		12	12
Portion A	l	87,38	86		87	82,5
Materialkosten	M.	10,82	10,25		9,04	7,69
Dextrinlösung B III: Dextrin	kg	3,750	4		3,930	5
Dextrinlösung B III: Wasser	l	11,260	12		11,8	15
Portion B	l	13,134	14		13,75	17,5
Materialkosten	M.	0,94	1		0,98	1,25
Diazolösung A + B	l	100,51	100		100,8	100
Materialkosten	M.	11,76	11,25		10,02	8,94
Terrinenansatz: Diazolösung A + B	l	7,5	7		7,8	7
Terrinenansatz: Dextrin-lösg. C: Wasser	l	13,25	13,7		12,95	13,65
Terrinenansatz: Dextrin-lösg. C: Dextrin	g	504	575		515	700
Terrinenansatz: Standflottenvolumen	l	21	21		21	21
Terrinenansatz: Wert des Dextrinzus.	M.	0,13	0,14		0,13	0,18
Bedarf für Nachbesserung		Für $s = 3/4$ l nötig 124 × 0,75 l = 93 l Diazolösg.				
Gesamt-Materialkosten	M.	11,89	11,39		10,15	9,12
Preis pro Pfund	Pf.	4,8	4,6		4,1	3,65

Bemerkungen zu den Tabellen 12—15.

Anstatt der dicken Dextrinlösung BII ist für die schwächeren Ansätze II—V eine Dextrinlösung BIII angegeben, die auf 1 kg Dextrin 3 l Wasser enthält und beim Stehen nicht so dickflüssig wird wie BII, wodurch sich auch das Arbeiten mit ihr erleichtert. Ich habe daher später von der Verwendung eines besonderen Dextrinwassers C abgesehen und die Terrinen-Ansätze ebenfalls mit Hilfe der Lösung BIII bereitet, wie dies aus der folgenden Tabelle 15 über Terrinen-Ansätze für schwächere Flotten II—VI ersichtlich ist.

14a. Tabelle der Entwicklungsansätze für 500 Pfd. Azophorrot II (normaler Stärke) und III (— 1/11 lichter) auf der Passiermaschine (ohne Borax).

Farbe und Stärke:		II normal	II normal	III — 1/11	III — 1/11	VI — 1/11
Kaltes Wasser	l	110	105	108	102,6	Entwicklungsansatz VI für Rot — 1/11 ist ohne Boraxzusatz für Passiermaschine nicht zu empfehlen.
Azophorrot PN	kg	16,800	16,044	16	15,2	
Kaltes Waschwasser	l	28	24,5	29	27,5	
Natronlauge 22° Bé.	l	7,5	7,162	7,143	6,786	
Natronlauge 22° Bé.	kg	8,850	8,451	8,402	7,982	
Kaltes Wasser	l	23	21	24	22,8	
Portion A	l	172,7	161,7	172	163,4	
Materialkosten	M.	21,53	20,56	20,50	19,48	
Dextrinlösung B III: Dextrin	kg	7,840	8,404	8	7,6	
Dextrinlösung B III: Wasser	l	23,6	25,2	24	22,8	
Portion B	l	27,44	29,4	28	26.6	
Materialkosten	M.	1,96	2,10	2	1,90	
Diazolösung A + B	l	200,14	191,1	200	190	
Materialkosten	M.	23,49	22,66	22,50	21,38	
Füllung der beiden Tröge: Diazolösung	l	17,14	17,14	16	16	
Füllung der beiden Tröge: Dextrin-lösg. C: Wasser	l	30,30	30,34	31,36	31,36	
Füllung der beiden Tröge: Dextrin-lösg. C: Dextrin	g	1120	1036	1290	1290	
Füllung der beiden Tröge: Standflottenvolumen	l	48	48	48	48	
Füllung der beiden Tröge: Wert des Dextrinzus.	M.	0,28	0,26	0,32	0,32	
Bedarf für Nachbesserung: pro 2 Pfd.	l	0,737	0,7	0,74	0,7	
Bedarf für Nachbesserung: im ganzen	l	182,8	173,6	183,5	173.6	
Gesamt-Materialkosten	M.	23,77	22,92	22,82	21,70	
Preis pro Pfund	Pf.	4,75	4,6	4,6	4,34	

Bemerkungen zur Tabelle 14a.

Da bei Rot II eine Abnahme der Stärke des Entwicklungsbades möglich ist, indem dessen Konzentrationsgrenze bei 0,737 l Nachbesserung 7,14, bei 0,7 l Nachbesserung 6,4 g Nitranilin pro Liter beträgt, ist der Dextringehalt der Standflotte zwar in beiden Fällen 37,3 g pro Liter, jener der Nachbesserung aber 39,2 bezw. 44 g, so daß beim Arbeiten der Dextringehalt der Flotte in den Trögen bis zu diesen Grenzen steigen und das Produkt konstant bleiben kann. Bei Farbe III ist eine solche Richtigstellung nicht nötig.

14b. Tabelle der Entwicklungsänsätze für 500 Pfd. Azophorrot IV und V (— 3/11 lichter) auf der Passiermaschine (ohne Borax).

Farbe und Stärke:		IV — 3/11	IV — 3/11	V — 3/11	V — 3/11	VI — 1/11
Kaltes Wasser	l	108	103,5	100	Bei einer Nachbesserung von nur 0,7 l würde die Entwicklungsbrühe schon zu schwach.	Ohne Boraxzusatz nicht zu empfehlen.
Azophorrot PN	kg	14	13,425	12		
Kaltes Waschwasser	l	31	30	33		
Natronlauge 22° Bé.	l	6,250	5,994	5,357		
	kg	7,352	7,050	6,316		
Kaltes Wasser	l	24	23	24		
Portion A	l	172,7	165,6	165		
Materialkosten	M.	17,94	17,20	15,38		
Dextrinlösung B III: Dextrin	kg	7,8	7,48	10		
Dextrinlösung B III: Wasser	l	23,4	22,44	30		
Portion B	l	27,3	26,2	35		
Materialkosten	M.	1,95	1,87	2,50		
Diazolösung A + B	l	200	191,8	200		
Materialkosten	M.	19,89	19,07	17,88		
Füllung der beiden Tröge: Diazolösung	l	17,8	17,8	16		
Füllung der beiden Tröge: Dextrin-lösg. C: Wasser	l	29,74	29,74	31,2		
Füllung der beiden Tröge: Dextrin-lösg. C: Dextrin	g	1180	1180	1600		
Füllung der beiden Tröge: Standflottenvolumen	l	48	48	48		
Füllung der beiden Tröge: Wert des Dextrinzus.	M.	0,30	0,30	0,40		
Bedarf für Nachbesserung: pro 2 Pfd.	l	0,735	0,7	0,742		
Bedarf für Nachbesserung: im ganzen	l	182,3	173,6	184		
Gesamt-Materialkosten	M.	20,19	19,37	18,28		
Preis pro Pfund	Pf.	4	3,9	3,65		

Bemerkungen zur Tabelle 14b.

Ansatz IV ist in bezug auf Nachbesserung reichlich gehalten, so daß sogar bei nur 0,7 l Zusatz noch eine kleine Zunahme der Konzentration erfolgt, dagegen ist V knapp gerechnet; je nach dem erzielbaren Preise wird man IV für bessere, V für billigere Farben verwenden; das Arbeiten mit diesem schwachen Entwicklungsbad erfordert jedoch sehr geschickte und zuverlässige Arbeiter.

15. Trog- und Terrinen-Ansätze für Rot II—VI (B).

Farbe und Stärke:		II normal	III — 1/11	VI — 1/11	IV — 3/11	V — 3/11
Für 24 l (Hauboldsche Passiermaschine):						
Diazolösung	l	8,57	8	7,5	8,9	
darin enthalten Azophorrot	g	720	640	540	623	480
Wasser	l	13,62	13,75	13,6	13,1	13,2
Lösung B III	l	1,81	2,25	2,9	2,06	2,8
(1 kg Dext. + 3 l W.)	kg	2,07	2,572	3,3	2,36	3,2
darin enth. Dext. ($s = 0{,}74$ l)	g	560	645	825	590	800
Event. Zusatz von	ccm	43	38	33	37	29
Natronlauge 22° Bé.	g	51	45	39	44	34
Portion	l	24,04	24,04	20,03	24,04	24,03
Für 21 l (Terrine):						
Diazolösung	l	7,5	7	6,5	7,8	7
darin enthalten Azophorrot	g	630	560	468	546	420
Wasser	l	11,75	12	12	11,4	11,55
Lösung B III		1,764	2	2,54	1,8	2,45
(1 kg Dext. + 3 l W.)	kg	2,016	2,3	2,9	2,06	2,8
darin enth. Dext. ($s = 0{,}75$ l)	g	504	575	725	515	700
Event. Zusatz von	ccm	38	34	28	33	25
Natronlauge 22° Bé.	g	45	40	33	39	30
Portion	l	21,04	21,035	21,03	21,03	21,025
Für 15 l (Zittauer und Timmersche Maschine):						
Diazolösung	l	5,5	5	4,67	5,66	5
darin enthalten Azophorrot	g	460	400	336	396	300
Wasser	l	8,25	8,6	8,5	8	8,25
Lösung B III	l	1,25	1,4	1,81	1,33	1,75
(1 kg Dext. + 3 l W.)	kg	1,44	1,6	2,07	1,53	2
darin enth. Dext. ($s = 0{,}75$ l)	g	360	400	518	382	500
Event. Zusatz von	ccm	28	24	20	24	18
Natronlauge 22° Bé.	g	33	28	24	28	21
Portion	l	15,03	15,025	15,02	15,02	15,02

(Anhang zur Tabelle 15.)

Der entsprechende Ansatz für Ia-Farbe normaler Stärke ist

7,5 l Diazolösung = 840 g Azophorrot,
7,125 l Wasser (bezw. 6,975 l),
0,375 l = 0,450 kg Dextrinlösung B II = 150 g Dextrin (oder
0,525 l = 0,600 kg Dextrinlösung B III) eventuell
50,5 ccm = 60 g Natronlauge 22° Bé.
} 15 l (15,050 l).

(Siehe auch die Bemerkung zur Tabelle 10, S. 260.)

Die vorstehend gebrachte Tabelle für Rot II, 50—250 Pfd. für Handarbeit (S. 262) nebst den zugehörigen Grundierbädern (S. 90), wurde von Dr. L. Sander in Buntrocks Zeitschr. für Farben- und Textil-Industrie 1905 S. 13 unter dem Titel: Paranitranilinrot auf Baumwollgarn veröffentlicht, wozu er in gedrängter Form die Behandlung des Garnes beim Abkochen, Grundieren und Entwickeln, sowie die Fertigstellung, wie ich das Verfahren in vielen Färbereien eingeführt hatte, beschreibt und bemerkt, daß es sich durch viele Jahre praktisch bewährt hat. — Es dürfte sich hierbei um einen von mir vor 7—8 Jahren eingerichteten Betrieb handeln.

16. Einfluſs eines Borax-Zusatzes bei Azophorrot-Entwicklungsbädern.

Nachdem ich gefunden hatte, daß eine Reduktion der Laugenmenge beim Azophor eine Brühe gibt, die schwieriger netzt und dadurch leicht zu Unegalitäten führt, andererseits aber eine Erhöhung der Laugenmenge eine trübere Farbe liefert, suchte ich nach anderen Mitteln, um die das Netzen und Kuppeln erschwerende Tonerde noch weiter abzustumpfen, ohne aber eine Fällung zu erzeugen, wie dies bei Zusatz von Phosphaten, deren günstige Wirkung in Druckfarben ich bereits erwähnt habe, der Fall ist.

Da die Borsäure fast keine ganz unlöslichen Salze gibt, versuchte ich nach und nach steigende Zusätze von Borax und fand, daß eine Lösung von 56 g Azophorrot, die bereits mit 25 ccm Lauge 22grädig neutralisiert ist, bei einer Einstellung auf 500 ccm einen Zusatz von 8 g Borax braucht, bis eine Trübung entsteht. Vergleichende Versuche mit 2,5—5 und 7,5 g Borax ergaben bei 5 g ein wesentlich besseres Resultat in Fülle und Blaustich als ohne Zusatz oder mit nur 2,5 g, während die Farbe mit 7,5 g kaum besser ist als die mit 5 g, so daß den weiteren Versuchen ein Zusatz von 5 bis 5,6 g = $^1/_{11}$ bis $^1/_{10}$ vom Azophor zugrunde gelegt wurde.

Hierbei ergab sich folgendes charakteristische Verhalten: Azophorrotlösungen, bei denen das Tonerdesulfat in ein bei Besprechung der Analysen und Theorie der Zusammensetzung näher behandeltes Sulfo-Borat übergeführt ist, netzen viel besser und kuppeln sehr rasch, die Farbe bildet sich sofort als Rot, während sie sonst im ersten Moment ein Orangerot ist, das in Scharlachrot übergeht. Man erzielt hierbei auf denselben Grundierungen eine viel sattere und blauere Nuance und die Farbe ist auch in bezug auf Blaustich und Egalität für Schwankungen beim Trocknen der Grundierung und Unterschiede in der Schnelligkeit der Hantierung beim Entwickeln viel weniger empfindlich.

Auch werden Wasch- und Kochechtheit der Farbe merklich besser und die gekochte Farbe zeigt eine sattere Übersicht im Gegensatz

zum fahlen, gelbstichigen Flaum eines gewöhnlichen Rot nach dem Kochen. In der Stückfärberei kann man die Maschinen rascher laufen lassen und hierdurch die Produktion erhöhen; für die Garnfärberei aber liegt der Hauptwert der Methode darin, daß man infolge des besseren Netzens und rascheren Kuppelns wieder mit schwächeren Flotten arbeiten kann, ohne fürchten zu müssen, daß die Farben zu gelb und mager ausfallen.

Bei einer vorgenommenen Vergleichsfärbung entwickelte ich Grundierung II, welche also die normale Stärke hatte, in den mit der entsprechenden Boraxmenge versetzten, dextrinhaltigen Bädern I, II, III und VI, wobei alle schöne egale und blaustichige Farben lieferten, unter denen allerdings I mit Borax die satteste und blumigste Färbung gab.

Bei einem zweiten Versuche im kleinen gelang es mir sogar, ein in normaler Stärke grundiertes Garn in einer Brühe zu entwickeln, welche in bezug auf Stärke und Laugenzusatz mit der Entwicklungsbrühe für Primafarbe übereinstimmte, jedoch nur die entsprechende Boraxmenge, aber kein Dextrin enthielt, was sonst nicht einmal im kleinen anständige Färbungen ergeben hätte.

Es hat also den Anschein, als ob die beschriebenen Aluminium-Sulfo-Borate bis zu einem gewissen Grade ähnliche Wirkungen haben wie ein Verdickungsmittel, wenn auch nur in geringerem Maße; dies läßt die Möglichkeit als nicht ausgeschlossen erscheinen, das Problem der Erzeugung von Nitranilinrot auf Kops und Spulen in mechanischen Apparaten in der Weise zu lösen, daß man einerseits eine stark leimhaltige Grundierung anwendet, welche beim Erkalten oder durch Einwirkung von Formaldehyd-Dämpfen gerinnt und kein Trocknen braucht, während man zum Entwickeln eine hinreichend starke Azophorrotlösung mit Boraxzusatz benutzt, der man, um ein vorzeitiges Auflösen und Auswaschen des Naphtholnatriums zu hindern, einen Zusatz von 5—20 % Glaubersalz oder aus noch zu erörternden Gründen Kochsalz gibt.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch bemerken, daß der Borax im Handel kristallisiert und gemahlen zu haben ist. Da ihm in letzterer Form aber häufig Soda in größeren Mengen beigemengt ist, wodurch man sofort eine stumpfere Farbe erhält, wäre die Verwendung des Pulvers nicht zu empfehlen. Allerdings bietet das Lösen des Borax einige Schwierigkeiten, da sich die Kristalle nur beim Kochen rasch auflösen und bei gewöhnlicher Temperatur höchstens 5 %ige Lösungen ohne auszukristallisieren aufbewahrt werden können.

Muß man eine 10 %ige Lösung verwenden, so darf man sie nicht unter 25° C. abkühlen lassen, sonst kristallisiert schon ein Teil des Borax wieder aus. Da man die Lösungen wegen der eintretenden Zersetzung auch nicht mit Dextrinlösungen in der Wärme mischen darf, bleibt nichts

anderes übrig, als die noch warme Boraxlösung mit der 22grädigen Lauge zu mischen, dann diese Lösung vollständig abzukühlen und nach dem Erkalten zu verwenden. Wenn möglich, kann man zum Verdünnen der Lauge eine 5%ige Boraxlösung benutzen und dieses Gemisch vorrätig halten.

Am besten ist es jedoch, da solche Mischungen zwar in warmen Arbeitsräumen klar bleiben, im Winter aber eine teilweise Kristallisation eintreten kann, wenn man sich den Borax für jeden Ansatz frisch löst, was mit Hilfe eines kleinen Duplexkessels von 10—15 l Inhalt rasch geschehen kann, indem man den Borax mit der nötigen Wassermenge kochend in Lösung bringt und diese dann gleich abkühlt, so daß man sicher ist, die vorgeschriebene Menge auch wirklich in der Brühe zu haben.

Eine Verminderung der Haltbarkeit solcher boraxhaltiger Brühen gegenüber den gewöhnlichen Azophorlösungen konnte ich selbst während der heißen Sommerzeit nicht konstatieren.

Da diese Brühen jedoch schon stärker neutralisiert sind, ist im allgemeinen ein nochmaliger Laugenzusatz zur Standflotte nicht erforderlich. Will man denselben aber trotzdem anwenden, so ist beim Einrühren der Lauge große Vorsicht notwendig, da sonst leicht Tonerdefällungen auftreten.

Von ganz besonderem Werte ist die Verwendung boraxhaltiger Brühen für das Entwickeln auf Passiermaschinen, speziell jenen, die gestatten, das Volumen der Standflotte zu reduzieren, wie dies bei der Maschine der Zittauer Maschinenfabrik und der von J. Timmer in Koesfeld der Fall ist. Auf letzterer genügen zum Entwickeln 15—16 l Flotte und ich habe einerseits durch die Verwendung boraxhaltiger Brühen, andererseits durch eine maschinelle Verbesserung, welche ich hierbei anbrachte, auf einer solchen Maschine in 5 Std. 1000 Pfd. Garn, selbst unausgekochtes Rohgarn entwickeln können.

Durch die Sparsamkeit in bezug auf Standflotten kann die Timmersche Maschine unter Berücksichtigung ihres billigeren Anschaffungspreises auch schon bei einem geringeren Bedarf von 200—250 Pfd. Garn erfolgreich mit der Handarbeit in Konkurrenz treten, während die windenden Maschinen erst über 500 Pfd. vorteilhaft erscheinen.

Ich gebe daher im folgenden noch eine Serie von Tabellen für die Herstellung von Entwicklungsbädern mit Boraxzusatz für Handarbeit, sowie auch für kleinere Posten auf der Timmerschen Maschine, während die Tabellen für 500 Pfd. der Arbeitsweise mit einer windenden Passiermaschine angepaßt sind. Der Einfachheit halber ist hierbei fast überall Dextrinlösung B III (1 kg Dextrin mit 3 l Wasser) angewendet und vorgeschrieben. Als Terrinen- und Trog-Füllungen gelten die früheren Ansätze (siehe Tabelle No. 15).

17a. Tabelle der Entwicklungsansätze für die Timmersche Maschine bei einseitiger Arbeit 50—250 Pfd. I. und II. Farbe (normaler Stärke).

	Garnmenge:	50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Ia-Farbe norm. Stärke, 15 l Standflotte, 3/4 l Nachb.	Azophorrot PN . . . g	2800	5040	7000	9240	11200
	Kaltes Wasser l	14	26	36	48,1	59
	Waschwasser l	5,3	8,6	11,85	15	17,4
	Natronlauge 22° Bé. ccm	1250	2250	3125	4125	5000
	Natronlauge 22° Bé. g	1471	2647	3677	4853	5882
	Kaltes Wasser . l	2,8	5	7	9,25	11,2
	(event. Borax) . . g	280	500	700	925	1120
	Dextrinlösung B II . l	1,250	2,250	3,125	4,125	5,0
	(1 kg Dext. + 2 l W.) . kg	1,5	2,7	3,750	4,950	6,0
	Portion l	25	45	62,5	82,5	100
	Material-kosten ohne Borax M.	3,72	6,69	9,29	12,30	14,86
	Material-kosten mit „ M.	3,83	6,89	9,57	12,67	15,31
	Trog-Ansatz	7,5 l Diazolösung, 7,425 l Wasser, 150 g Dextrin.				
	Wert des Dextrinzusatzes	0,04 M.				
	Für Nachbesserung . . l	18	36,75	55,5	74,25	93
		o. B.[1] / m. B.[1]	o. B. / m. B.	o. B. / m. B.	o. B. / m. B.	o. B. / m. B.
	Gesamt-Materialkosten M.	3,76 / 3,87	6,73 / 6,93	9,33 / 9,61	12,34 / 12,71	14,90 / 15,35
	Preis pro Pfund . . . . Pf.	7,5 / 7,7	6,7 / 6,9	6,2 / 6,4	6,2 / 6,4	6 / 6,1
Farbe II norm. Stärke, 15 l Standflotte, 3/4 l Nachb.	Azophorrot PN . . . g	1973	3548	5123	6698	8273
	Kaltes Wasser l	10	20	30	40	50
	Waschwasser l	5,15	7,2	9,25	11,3	13,3
	Natronlauge 22° Bé. ccm	880	1584	2287	2990	3693
	Natronlauge 22° Bé. g	1039	1868	2698	3528	4358
	Kaltes Wasser ccm	3,95	7,1	10,25	13,4	16,55
	(event. Borax) . . g	197	355	512	670	827
	Dextrinlösung B III . l	3,070	5,520	7,960	10,4	12,870
	(1 kg Dext. + 3 l W.) . kg	3,510	6,310	9,1	11,9	14,7
	Portion l	23,52	42,265	61	79,75	98,5
	Material-kosten ohne Borax M.	2,75	4,95	7,14	9,33	11,53
	Material-kosten mit „ M.	2,83	5,09	7,34	9,60	11,86
	Trog-Ansatz	5,5 l Diazolösung, 9,33 l Wasser, 360 g Dextrin.				
	Wert des Dextrinzusatzes	0,09 M.				
	Für Nachbesserung . . l	18	36,75	55,5	74,25	93
		o. B.[1] / m. B.[1]	o. B. / m. B.	o. B. / m. B.	o. B. / m. B.	o. B. / m. B.
	Gesamt-Materialkosten M.	2,84 / 2,92	5,04 / 5,18	7,23 / 7,43	9,42 / 9,69	11,62 / 11,95
	Preis pro Pfund . . . . Pf.	5,7 / 5,8	5 / 5,2	4,8 / 5	4,7 / 4,9	4,7 / 4,8

[1]) o. B. = ohne Borax; m. B. = mit Borax.

17b. Tabelle der Entwicklungsansätze für Timmersche Maschine bei einseitiger Arbeit 50—250 Pfd. Farbe III und VIB (— 1/11 lichter).

Garnmenge:		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Farbe III — 1/11 lichter, 15 l Standflotte, 3/4 l Nachb.						
Azophorrot PN	g	1840	3340	4840	6340	7840
Kaltes Wasser	l	10	21	32	43	53
Waschwasser	l	4,8	6	7	8,07	10,15
Natronlauge 22° Bé.	ccm	821	1491	2160	2830	3500
	g	966	1753	2541	3329	4117
Kaltes Wasser	l	3,68	6,68	9,68	12,68	15,68
(event. Borax)	g	184	334	484	634	784
Dextrinlösung B III	l	3,220	5,850	8,470	11,1	13,720
(1 kg Dext. + 3 l W.)	kg	3,680	6,680	9,680	12,680	15,680
Portion	l	23	41,75	60,5	79,25	98
Materialkosten ohne Borax	M.	2,59	4,70	6,81	8,92	11,03
Materialkosten mit „	M.	2,66	4,83	7,00	9,17	11,34
Trog-Ansatz		5 l Diazolösung, 9,8 l Wasser, 400 g Dextrin.				
Wert des Dextrinzusatzes		0,10 M.				
Für Nachbesserung	l	18	36,75	55,5	74,25	93
Gesamt-Materialkosten, o. B.[1]	M.	2,69	4,80	6,91	9,02	11,13
Gesamt-Materialkosten, m. B.[1]	M.	2,76	4,93	7,10	9,27	11,44
Preis pro Pfund, o. B.	Pf.	5,4	4,8	4,6	4,5	4,5
Preis pro Pfund, m. B.	Pf.	5,5	4,9	4,7	4,6	4,6
Farbe VIB — 1/11 lichter, 15 l Standflotte, 3/4 l Nachb.						
Azophorrot PN	g	1635	2985	4335	5702	7035
Kaltes Wasser	l	12	22	32	42	52
Waschwassor	l	2,364	4,16	6	8	9,64
Natronlauge 22° Bé.	ccm	730	1332	1935	2546	3142
	g	858	1567	2276	2995	3695
Kaltes Wasser	l	3,270	5,970	8,670	11,405	14,070
Borax	g	163	299	434	570	704
Dextrinlölung B III	l	3,975	7,260	10,540	13,860	17,1
(1 kg Dext. + 3 l W.)	kg	4,540	8,290	12,040	15,840	19,540
Portion	l	22,75	41,5	60,25	79,25	97,75
Materialkosten		ohne Borax nicht zu empfehlen.				
mit Borax	M.	2,45	4,46	6,48	8,52	10,51
Trog-Ansatz		4,67 l Diazolösung, 10,07 l Wasser, 518 g Dextrin.				
Wert des Dextrinzusatzes		0,13 M.				
Für Nachbesserung	l	18	36,75	55,5	74,25	93
Gesamt-Materialkosten, o. B.	M.	—	—	—	—	—
Gesamt-Materialkosten, m. B.	M.	2,58	4,59	6,61	8,65	10,64
Preis pro Pfund, o. B.	Pf.	—	—	—	—	—
Preis pro Pfund, m. B.	Pf.	5,2	4,6	4,4	4,3	4,25

[1]) o. B. = ohne Borax; m. B. = mit Borax.

17c. Tabelle der Entwicklungsansätze für die Timmersche Maschine bei einseitiger Arbeit 50—250 Pfd. Farbe IV und V (— $^3/_{11}$ lichter).

Garnmenge:	50 Pfd.		100 Pfd.		150 Pfd.		200 Pfd.		250 Pfd.	
Farbe IV — $^3/_{11}$ lichter. 15 l Standflotte. $^3/_4$ l Nachb.										
Azophorrot PN . . . g	1659		2972		4284		5597		6909	
Kaltes Wasser l	12		22		33		44		53	
Waschwasser l	4		6,66		8,23		10		13,7	
Natronlauge 22° Bé. ccm	741		1327		1912		2499		3085	
Natronlauge 22° Bé. g	872		1559		2249		2938		3628	
Kaltes Wasser . l	3,32		5,95		8,57		11,2		13,82	
(event. Borax) . . g	166		297		428		560		691	
Dextrinlösung B III . l	3,230		5,810		8,350		10,910		13,460	
(1 kg Dext. + 3 l W.) . kg	3,7		6,620		9,550		12,470		15,4	
Portion l	23,7		42,44		61,2		79,9		98,7	
Material-kosten ohne Borax M.	2,36		4,22		6,09		7,95		9,82	
Material-kosten mit " M.	2,43		4,34		6,26		8,18		10,10	
Trog-Ansatz	5,66 l Diazolösung, 9,15 l Wasser, 382 g Dextrin.									
Wert des Dextrinzusatzes	0,095 M.									
Für Nachbesserung . . l	18		36,75		55,5		74,25		93	
	o. B.[1]	m. B.[1]	o. B.	m. B.	o. B.	m. B.	o. B.	m. B.	o. B.	m. B.
Gesamt-Materialkosten M.	2,46	2,53	4,32	4,44	6,19	6,36	8,05	8,28	9,92	10,20
Preis pro Pfund . . . . Pf.	4,9	5,1	4,3	4,5	4,1	4,2	4	4,1	4	4,1
Farbe V — $^3/_{11}$ lichter. 15 l Standflotte. $^3/_4$ l Nachb.										
Azophorrot PN . . . g	1380		2505		3630		4755		5880	
Kaltes Wasser l	10		20		30		40		50	
Waschwasser l	5,25		7,5		10,25		12,5		15,25	
Natronlauge 22° Bé. ccm	616		1118		1620		2122		2625	
Natronlauge 22° Bé. g	727		1318		1911		2503		3095	
Kaltes Wasser . l	2,76		5		7,26		9,5		11,76	
(event. Borax) . . g	138		251		363		476		588	
Dextrinlösung B III . l	4,020		7,550		10,590		13,870		17,150	
(1 kg Dext. + 3 l W.) . kg	4,6		8,6		12,1		15,850		19,6	
Portion l	23		41,75		60,5		79,25		98	
Material-kosten ohne Borax M.	2,06		3,73		5,39		7,09		8,76	
Material-kosten mit " M.	2,12		3,83		5,54		7,28		9,00	
Trog-Ansatz	5 l Diazolösung, 9,75 l Wasser, 500 g Dextrin.									
Wert des Dextrinzusatzes	0,125 M.									
Für Nachbesserung . . l	18		36,75		55,5		74,25		93	
	o. B.[1]	m. B.[1]	o. B.	m. B.	o. B.	m. B.	o. B.	m. B.	o. B.	m. B.
Gesamt-Materialkosten M.	2,19	2,25	3,86	3,96	5,52	5,67	7,22	7,41	8,89	9,13
Preis pro Pfund . . . . Pf.	4,4	4,5	3,9	4	3,7	3,8	3,6	3,7	3,6	3,65

[1]) o. B. = ohne Borax; m. B. = mit Borax.

18a. Tabelle der Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. IB und IIB-Farbe (normaler Stärke) auf der Terrine von Hand mit Borax.

	Garnmenge:		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Farbe IB, normale Stärke, 21 l Standflotte, 3/4 l Nachb.	Azophorrot PN	g	3136	5376	7336	9576	11536
	Kaltes Wasser	l	16,8	28,8	38,8	50,8	61,8
	Waschwasser	l	4,2	7,1	10	12,9	14,8
	Natronlauge 22° Bé.	ccm	1400	2400	3275	4275	5150
		g	1647	2823	3853	5029	6058
	Boraxlösg. 1 : 10 Wasser . .	l	3,136	5,376	7,336	9,576	11,536
	Borax . . .	g	314	538	734	958	1154
	Dextrinlösung BIII (1 kg Dext. + 3 l W.)	l	1,960	3,360	4,585	5,985	7,210
		kg	2,240	3,840	5,240	6,840	7,190
	Portion	l	28	48	65,5	85,5	103
	Materialkosten	M.	4,28	7,34	10,02	13,08	15,76
	Standflotte		10,5 l Diazol., 9,765 l Wass., 0,735 l = 0,840 kg BIII.				
	Wert des Dextrinzusatzes .		210 g = 0,05 M.				
	Für Nachbesserung . .	l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten	M.	4,33	7,39	10,07	13,13	15,81
	Preis pro Pfund	Pf.	8,7	7,4	6,7	6,6	6,3
Farbe BII, normale Stärke, 21 l Standflotte, 3/4 l Nachb.	Azophorrot PN	g	2142	3717	5292	6867	8442
	Kaltes Wasser	l	12	22	32	42	52
	Waschwasser	l	4,42	6,5	8,5	10,55	12,5
	Natronlauge 22° Bé.	ccm	956	1660	2363	3066	3769
		g	1129	1958	2788	3618	4448
	Boraxlösg. 1 : 20 Wasser . .	l	4,284	7,434	10,584	13,734	16,884
	Borax . .	g	214	372	529	687	844
	Dextrinlösung BIII (1 kg Dext. + 3 l W.)	l	3,333	5,785	8,225	10,675	13,134
		kg	3,810	6,610	9,4	12,2	15,010
	Portion	l	25,5	44,25	63	81,75	100,5
	Materialkosten	M.	3,06	5,31	7,56	9,81	12,06
	Standflotte		7,5 l Diazol., 11,75 l Wass., 1,764 l = 2,016 kg BIII.				
	Wert des Dextrinzusatzes .		504 g = 0,13 M.				
	Für Nachbesserung . .	l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten	M.	3,19	5,44	7,69	9,94	12,19
	Preis pro Pfund	Pf.	6,4	5,5	5,1	5	4,9

18b. Tabelle der Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. Farbe IIIB und VIB (— $^1/_{11}$ lichter) auf der Terrine von Hand mit Borax.

	Garnmenge:	50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Farbe IIIB — $^1/_{11}$ lichter, 2 l Standflotte, $^3/_4$ l Nachb.	Azophorrot PN . . . g	2000	3500	5000	6500	8000
	Kaltes Wasser l	12	22	32	42	52
	Waschwasser l	4,1	6,2	8,25	10,35	12,43
	Natronlauge 22° Bé. ccm	893	1563	2232	2902	3572
	Natronlauge 22° Bé. g	1050	1837	2625	3413	4201
	Boraxlös. 1 : 20 Wasser . . l	4	7	10	13	16
	Boraxlös. 1 : 20 Borax . . . g	200	350	500	650	800
	Dextrinlösung BIII (1 kg Dext. + 3 l W.) . l	3,5	6,125	8,750	11,375	14
	Dextrinlösung BIII (1 kg Dext. + 3 l W.) . kg	4	7	10	13	16
	Portion l	25	43,75	62,5	81,25	100
	Materialkosten . . . . . M.	2,89	5,05	7,23	9,40	11,56
	Standflotte	7 l Diazolösung, 12 l Wasser, 2 l = 2,3 kg BIII.				
	Wert des Dextrinzusatzes .	575 g = 0,16 M.				
	Für Nachbesserung . . l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten M.	3,05	5,21	7,39	9,56	11,72
	Preis pro Pfund . . . . Pf.	6,1	5,2	4,9	4,8	4,7
Farbe VIB — $^1/_{11}$ lichter, 2 l Standflotte, $^3/_4$ l Nachb.	Azophorrot PN . . . g	1764	3114	4464	5832	7164
	Kaltes Wasser l	13	23,3	33	44	54
	Waschwasser l	2,5	4	6,125	7,1	8,78
	Natronlauge 22° Bé. ccm	788	1391	1993	2604	3200
	Natronlauge 22° Bé. g	926	1635	2344	3063	3763
	Boraxlös. 1 : 20 Wasser . . l	3,530	6,230	8,930	11,664	14,330
	Boraxlös. 1 : 20 Borax . . . g	176	311	446	583	716
	Dextrinlösung BIII (1 kg Dext. + 3 l W.) . l	4,290	7,570	10,850	14,175	17,410
	Dextrinlösung BIII (1 kg Dext. + 3 l W.) . kg	4,9	8,650	12,4	16,2	19,9
	Portion l	24,5	43,25	62	81	99,5
	Materialkosten . . . . . M.	2,63	4,65	6,67	8,71	10,70
	Standflotte	6,5 l Diazolösung, 12 l Wasser, 2,54 l = 2,9 kg BIII.				
	Wert des Dextrinzusatzes .	725 g = 0,18 M.				
	Für Nachbesserung . . l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten M.	2,81	4,83	6,85	8,89	10,88
	Preis pro Pfund . . . . Pf.	5,6	4,8	4,6	4,5	4,4

18c. Tabelle der Entwicklungsansätze für 50—250 Pfd. Farbe IVB und VB (— $^{3}/_{11}$ lichter) auf der Terrine von Hand mit Borax.

	Garnmenge:		50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Farbe IV B — $^{3}/_{11}$ lichter, 21 l Standflotte, $^{3}/_{4}$ l Nachb.	Azophorrot PN . . .	g	1807	3120	4432	5745	7057
	Kaltes Wasser	l	12,4	23	33	43	53
	Waschwasser	l	5	7	9,6	12,4	15,1
	Natronlauge 22° Bé.	ccm	807	1393	1978	2565	3151
		g	950	1637	2327	3016	3706
	Boraxlösg. 1:20 Wasser . .	l	3,615	6,240	8,864	11,490	14,114
	Borax . .	g	181	312	443	575	706
	Dextrinlösung B III (1 kg Dext. + 31 W.) .	l	3,520	6,1	8,640	11,2	13,750
	.	kg	4,030	6,950	9,880	12,8	15,730
	Portion	l	25,8	44,55	63,3	82	100,8
	Materialkosten	M.	2,64	4,57	6,48	8,39	10,30
	Standflotte		7,8 l Diazol., 11,4 l Wass., 1,8 l = 2,060 kg B III.				
	Wert des Dextrinzusatzes		515 g = 0,13 M.				
	Für Nachbesserung		18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten	M.	2,67	4,70	6,61	8,52	10,43
	Preis pro Pfund	Pf.	5,3	4,7	4,4	4,3	4,2
Farbe V B — $^{3}/_{11}$ lichter, 21 l Standflotte, $^{3}/_{4}$ l Nachb.	Azophorrot PN . . .	g	1500	2625	3750	4875	6000
	Kaltes Wasser	l	10	20	30	40	50
	Waschwasser	l	6,6	8,75	11,5	13,9	16,5
	Natronlauge 22° Bé.	ccm	670	1172	1674	2176	2679
		g	790	1381	1974	2566	3158
	Boraxlösg. 1:20 Wasser . .	l	3	5,250	7,5	9,750	12
	Borax . .	g	150	263	375	488	600
	Dextrinlösung B III (1 kg Dext. + 31 W.) .	l	4,375	7,9	10,940	14,220	17,5
	.	kg	5	9	12,5	16,250	20
	Portion	l	25	43,75	62,5	81,25	100
	Materialkosten	M.	2,30	4,01	5,84	7,46	9,14
	Standflotte		7 l Diazol., 11,55 l Wass., 2,45 l = 2,8 kg B III.				
	Wert des Dextrinzusatzes		700 g = 0,18 M.				
	Für Nachbesserung . .	l	18	36,75	55,5	74,25	93
	Gesamt-Materialkosten	M.	2,48	4,19	6,02	7,64	9,32
	Preis pro Pfund	Pf.	5	4,2	4,1	3,8	3,7

19. Tabelle der Entwicklungsansätze für 500 Pfd. Farbe IB und IIB (normaler Stärke), IIIB und VIB (— $^1/_{11}$), IVB und VB (— $^3/_{11}$) auf der Passiermaschine zweiseitig.

Farbe und Stärke:	IB normal	IIB normal		IIIB — $^1/_{11}$		VIB — $^1/_{11}$	IVB — $^3/_{11}$		VB — $^3/_{11}$
Kaltes Wasser l	120	110	100	110	105	108	115	110	110
Azophorrot PN . . . . kg	22,4	16,8	16,044	16	15,2	14,4	14	13,425	12
Waschwasser l	28	17,5	18,4	19	17,5	18,2	20	19,5	23
Natronlauge 22° Bé. . l	10	7,5	7,162	7,143	6,786	6,430	6,25	5,994	5,357
Natronlauge 22° Bé. . kg	11,764	8,850	8,451	8,402	7,982	7,562	7,352	7,050	6,316
Lösung 1 : 10 Wasser. l	22,4	33,6	32,09	32	30,4	28,8	28	26,85	24
bezw. 1 : 20 Borax . kg	2,24	1,68	1,604	1,6	1,52	1,44	1,4	1,343	1,2
Portion A l	186	172,56	161,6	172	163,4	165	172,7	165,6	165
Materialkosten. . . . . . . M.	29,62	22,30	21,20	21,14	20,09	19,03	18,50	17,74	15,86
Dextrin-lösg. BIII Dextrin . . . kg	4	7,84	8,405	8	7,6	10	7,8	7,475	10
Dextrin-lösg. BIII Wasser . . . l	12	23,52	25,21	24	22,8	30	23,4	22,45	30
Portion B l	14	27,44	29,41	28	26,6	35	27,3	26,2	35
Materialkosten. . . . . . . M.	1	1,96	2,10	2	1,90	2,50	1,95	1,87	2,50
Diazolösung A + B . . . l	200	200	191	200	190	200	200	191,8	200
Materialkosten. . . . . . . M.	30,62	24,26	23,30	23,14	21,99	21,53	20,45	19,61	18,36
Füllung der beiden Tröge. Diazolösung l	24	17,14	17,14	16	16	15	17,8	17,8	16
Füllung der beiden Tröge. Dextrin-lösg. C Wasser . . l	23,76	30,3	30,3	31,36	31,36	32,2	29,6	29,6	31,2
Füllung der beiden Tröge. Dextrin-lösg. C Dextrin . g	480	1120	1035	1286	1286	1650	1180	1180	1600
Füllung der beiden Tröge. Standflottenvolumen l	48	48	48	48	48	48	48	48	48
Füllung der beiden Tröge. Wert d. Dextrinzus. M.	0,12	0,28	0,26	0,32	0,32	0,41	0,30	0,30	0,40
Bedarf für Nachbesser. pro 2 Pfd. l	0,7	0,737	0,7	0,740	0,7	0,743	0,735	0,7	0,742
Bedarf für Nachbesser. pro Partie l	173,6	182,8	173,6	183,5	173,6	184,25	182,3	173,6	184
Gesamt-Materialkosten . . M.	30,74	24,54	23,56	23,46	22,31	21,94	20,75	19,91	18,76
Preis pro Pfund . . . . . Pf.	6,15	4,9	4,7	4,7	4,5	4,4	4,15	4	3,75

Bemerkung: Da bei Rot V und VI mit weniger als 0,74 l Nachbesserung eine Schwächung des Bades eintreten würde, ist bei den beiden 0,7 l nicht berücksichtigt.

20. Versuche zur Erhöhung des Blaustiches oder Verbesserung der Egalität.

Ausgehend von der Beobachtung, daß selbst ein ziemlich gelbstichiges Rot nach dem Stärken sehr blaustichig wird, hat man in manchen Färbereien versucht, der Grundierung einen Zusatz von Stärkekleister zu geben, dessen Wirkung eine ähnliche sein dürfte, wie die eines Leimzusatzes, doch halte ich letzteren für noch besser.

Auch daß man der Entwicklungsbrühe als Verdickungsmittel anstatt des Dextrins lösliche Stärke zugeben kann, habe ich bei der allgemeinen Behandlung des Entwicklungsprozesses bereits angeführt, will aber hier noch ein praktisches Beispiel dafür geben.

Bei einer Grundierung mit 22,22 g Naphthol R = 21,72 g Naphthol enthält die Entwicklungsbrühe auf

4700 g Azophorrot = 1175 g Nitranilin
2100 ccm Lauge 22grädig und
8 l Lösung LS (ca. 2,1 kg lösliche Stärke + 7 l Wasser, auf
56 l Ansatz à 21 g Nitranilin und 37,5 g löslicher Stärke pro Liter, (also fast soviel wie Dextrin bei Farbe II).

Der Terrinen-Ansatz bestand aus

14 l Wasser
7 l Azophorlösung und
3 l Lösung LS, dazu noch
50 ccm Lauge 22grädig
24 l.

Die Standflotte enthält pro Liter 6,1 g Nitranilin und ca. 43,6 g Stärke, so daß das Produkt ca. 266 beträgt.

Wie die Rechnung ergibt, würde zum Nachbessern schon eine Stärke von 19,6 g im Liter genügen, während bei 21 g das Entwicklungsbad allmählich auf die dem Ansatz II entsprechende Stärke von 7,5 g pro Liter steigen wird, wenn das grundierte Garn immer auf 50 % geschleudert ist:

$$n_3 = 10{,}86,\ n_4 = 10{,}42,\ V_2 = 24,\ s = 0{,}75,$$
$$n_6 = 6{,}1,\ n_x = 21,$$
$$n_x = 6{,}1 + \frac{10{,}42}{0{,}75} - \frac{10{,}42}{24} = 6{,}1 + 13{,}89 - 0{,}93 = 19{,}56,$$

oder für $n_x = 21 = n_6 + 13{,}46$, Grenzwert $n_6 = 7{,}5$ g. n_4 kann bis 11,5 wachsen, d. h. man kann auf 55 % schleudern, ehe Abnahme der Stärke eintritt.

Bei einem Versuche mit Rot II ließ ich die Nachbesserung auf 2 Portionen zugeben, so daß nach dem ersten Passieren und Abwinden die halbe Nachbesserung dazu kam, dann wurde das Garn nochmals durchgenommen und abgewunden, worauf erst der Zusatz der 2. Hälfte der Nachbesserung erfolgte. Die erhaltene Farbe war satter und feuriger als

bei der gewöhnlichen Art der Entwicklung mit nachträglicher Ergänzung, was dadurch zu erklären ist, daß wir beim zweiten Durchnehmen schon wieder eine stärkere Flotte hatten, so daß die Entwicklung, welche bei Azophor, besonders ohne Borax, ja eine ziemlich langsame ist, zum Schluß in einer stärkeren Brühe erfolgte als beim normalen Arbeiten und da man ja mit steigender Konzentration des Entwicklungsbades schönere und sattere Farben erhält, ist dies auch hier der Fall.

Es ist aber auch klar, daß hierbei die vom Garn nach dem Abwinden mitgenommene Lösung stärker ist, d. h. es wird dem Bade mehr Nitranilin entzogen und die Nachbesserung muß stärker sein als beim nachträglichen Zusatz und zwar müßte man hierbei nach den Formeln rechnen, wie sie für vorhergehende oder gleichzeitige Ergänzung gelten und die Wirkung der ersten Hälfte der Nachbesserung nach dieser, jene der zweiten Hälfte nach unserer gewöhnlichen Formel bestimmen, wobei natürlich die chemische Bindung bei der ersten Hälfte zu rechnen wäre.

Da aber das doppelte Zusetzen die Handarbeit vermehrt und die Produktion herabdrücken würde, habe ich diese Arbeitsweise nicht weiter verfolgt.

Allerdings wurde mir in einem Falle gesagt, daß man durch zweimaliges Entwickeln eine sattere und egalere Farbe erzielt habe und da ein nochmaliges Entwickeln der fertigen Farbe ja nichts mehr nützen und dieselbe auch nicht egal machen kann, wenn sie es nicht schon vom ersten Entwickeln her ist, andererseits ein zweimaliges Passieren in der betreffenden Fabrik von Anfang an eingeführt war, so glaube ich annehmen zu können, daß es sich dort auch um ein zweimaliges Passieren mit jedesmaligem Zusatz von Nachbesserung handelte.

In einem anderen Etablissement wurde wieder eine Natriumsuperoxyd-Nachbehandlung als Egalisierungsmittel für Nitranilinrot benutzt und soll sich auch für Azophorrot gut bewährt haben, doch habe ich selbst keine Versuche damit gemacht.

Von der Methode des 2maligen Färbens, indem man das Garn nur mit einer Brühe von halber Stärke beizt, trocknet, entwickelt, wäscht, trocknet, um es dann nochmals mit halbstarker Beize zu imprägnieren, trocknen und zu entwickeln, in der Absicht, hierdurch ein möglichst egales und wenig abreibendes Rot zu erhalten, muß ich ganz entschieden abraten. Es scheint, daß die bereits gefärbte Faser für eine nochmalige Beizung nicht mehr aufnahmefähig ist, da der Hohlraum der Faser bereits mit dem Lack gefüllt ist und die frische Beize nur an der äußeren Oberfläche adhärieren kann. Beim Trocknen zeigt sich ein auffallend starker Geruch von absublimierendem Naphthol, und wenn man das Garn in einer Maschine neben gekochtem oder gebleichtem Garn trocknet, kommt letzteres rötlich heraus, ein Zeichen, daß unter diesen Umständen sogar bereits gebildeter Rotlack mit absublimiert. Die Reibechtheit einer solchen zweimal

gefärbten Partie ist demgemäß nicht nur nicht besser, sondern bedeutend schlechter, wie bei nur einmaligem Beizen und Färben.

Von Zusätzen zum Entwicklungsbade, welche wirklich auf die Nuance einen sichtlichen Einfluß nach der blaueren Richtung ausüben, habe ich außer dem Borax nur noch einen Körper gefunden, dessen Anwendung aber durch seine geringe Löslichkeit erschwert ist, und zwar ist dies Magnesiumsulfat. Von einer Anwendung des Chlormagnesiums habe ich abgesehen, da die Azophorlösung keine Chloride enthält und das Magnesium schließlich doch in Sulfat übergehen würde.

Um eine Menge von 20 g pro Liter in Lösung zu bringen, wurde ein Teil des Magnesiumsulfates in der neutralisierten und verdickten Azophorlösung, ein Teil in dem zum Verdünnen gebrauchten Dextrinwasser gelöst, so daß sowohl die Standflotte neben 7 g Nitranilin 20 g Magnesiumsulfat, als auch die Nachbesserung neben 21 g Nitranilin ebenfalls 20 g davon enthielt. Der Versuch wurde auf der Timmerschen Maschine gemacht, wobei ein Trog mit gewöhnlicher Standflotte und Nachbesserung gespeist wurde, während für den zweiten die magnesiahaltigen Ansätze benutzt wurden.

Hierbei zeigte sich schon beim Entwickeln, daß sich das Garn im letzteren blauer entwickelte, aber als fertiges Rot war es zwar blauer, doch viel stumpfer als ein Rot ohne Magnesia auf gebleichtem Garn. Da man außerdem mit dem Lösen des Magnesiumsulfates in den kalten Brühen Schwierigkeiten hat und der Erfolg durchaus kein hervorragender ist, habe ich die Sache auch nicht weiter verfolgt. Weitere Versuche, die sich nur auf Erzielung einer blaueren Nuance durch Veränderungen der Nachbehandlung beziehen, sind in dem Kapitel hierüber noch ausführlicher besprochen, da sie auch für andere Entwickler von Interesse sind.

Der Sodabehandlung des entwickelten, ungespülten Garnes wurde bereits gedacht und dieselbe als zwecklos befunden.

21. Verfahren zum Färben von Azophorrot auf der Wanne aus Amerika.

Die Grundierung besteht, wie bei dem entsprechenden Nitranilinrezept (No. 21) angeführt, aus 25 Teilen Beta-Naphthol, gelöst mit
70 „ Lauge 36° Tw. = 22° Bé.,
50 „ Rotöl auf
1000 Teile Beize.

Das Entwicklungsbad wird nach folgenden Verhältnissen bereitet:

56 Teile Azophorrot PN gelöst mit
370 „ Wasser filtriert und abgestumpft im Filtrate mit
30 „ Lauge 36° Tw. = 22° Bé., verdünnt mit
100 „ Wasser.

Die Konzentration des Färbebades soll so gewählt werden, daß es 5 Unz. Azophorrot in der Gallone enthält, was einer Verdünnung 1:32 oder einem

Nitranilingehalte von 7,8 g pro Liter entspricht. Mit welchem Erfolge man auf diesem Bade gefärbt hat, ist mir leider nicht bekannt, der Stärke nach würde es unserem Rot II entsprechen und einen Dextrinzusatz von ca. 40 g im Liter erfordern.

22. Verfahren zum Färben von Azophorrot auf Garn nach dem der Höchster Farbwerke (Zirkular No. 138)

(fast unverändert auch in der Broschüre über die auf der Faser erzeugten Azofarben No. 465 und in dem „Ratgeber für die Anwendung der Höchster Farbstoffe" abgedruckt).

In dem ausführlichen Zirkular No. 138 über Garnfärberei, auf das ich bereits an früherer Stelle verwiesen habe, werden die bereits besprochenen Vorsichtsmaßregeln alle ausführlich erläutert.

Für die Grundierungen wird ein Naphtholgehalt von 20—25 g pro Liter empfohlen, wobei die Mengenverhältnisse bezüglich Rotöl und Lauge (inkl. des zum Neutralisieren desselben durchschnittlich nötigen Laugenzusatzes) den für Rot II und III gültigen entsprechen, nur sind die Zahlen der Einfachheit halber nach oben abgerundet, so daß sich die Quantitäten Naphthol, Lauge, Rotöl wie 1 : 2 : 3 verhalten. Da hellere und dunklere Farben auch seltener vorkommen, habe ich die Naphtholmenge auf 20—25 g begrenzt.

Das Volumen der Entwicklungs-Standflotte dotierte ich anfangs mit 50 l und einer Stärke von 11—14 g Nitranilin pro Liter, während die Nachbesserung auf $^2/_3$—$^3/_4$ l berechnet war und doppelte Stärke hatte.

Die Konzentrations-Verhältnisse entsprechen ziemlich jenen für Prima-Farbe ausgemittelten und gestatteten bei zunehmender Übung des Arbeiters die Flüssigkeitsmengen zu reduzieren.

Nachdem ich jedem Färber, bei dem ich die Azophorrotfärberei einrichtete, ohnedies noch eine seinen Verhältnissen entsprechende Tabelle der erforderlichen Mengen für verschieden große Partien an Hand gab, sollte das Zirkular ja eigentlich mehr ein Prospekt sein, der bestimmt war, die Aufmerksamkeit der Färber und Fabrikanten auf das neue Produkt zu lenken, ohne dabei aber gleichzeitig auch alle Details zur Kenntnis der Konkurrenz zu bringen, welchen Zweck es vortrefflich erfüllt hat, so daß ich es auch später vorzog, nichts daran zu ändern. Es ergibt sich dann bei 50%igem Schleudern, 25—30 l Standflotte und ca. $^3/_4$—0,7 l Nachbesserung folgendes Resultat, wenn man die Standflotten zum Entwickeln mit 44—56 g Azophorrot = 11—14 g Nitranilin im Liter und die Nachbesserungen doppelt so stark dosiert.

Für Naphthol R, das fast ausschließlich in Betracht kommt, ist dies 19,5—24,5 g Naphthol pro Liter:

$$n_3 = 9{,}75—12{,}25 \text{ und}$$
$$n_4 = 9{,}36—11{,}76 \text{ pro 2 Pfd.}$$

$$\text{a) } n_x = 11 + \frac{9{,}36}{0{,}75} - \frac{9{,}36}{25} = 11 + 12{,}2 = 23{,}1 \text{ statt } 22,$$

somit sinkt n_6 von 11 auf 9,9, bei welcher Konzentration man noch immer sehr gut entwickeln kann.

Rechnet man, um mit 50 l Azophorlösung 100 Pfd. entwickeln zu können, 15 l für Standflotte, so bleiben 35 l für 49malige Nachbesserung oder nur 714 ccm für 2 Pfd.; dann ist

$$n_x = 11 + \frac{9{,}36}{0{,}714} - \frac{9{,}36}{30} = 11 + 12{,}79 = 23{,}8 \text{ statt } 22,$$

somit sinkt n_6 von 11 auf 9,2 herab. Da ich mit 9 g auch Prima-Farbe entwickeln konnte, ist dies für ein Rot mit um $^1/_{11}$ reduzierter Stärke ausreichend.

$$\text{b) } n_x = 14 + \frac{11{,}76}{0{,}75} - \frac{11{,}76}{25} = 14 + 15{,}2 = 29{,}2 \text{ statt } 28,$$

somit sinkt n_6 von 14 auf 12,8 g.

Für 30 l Standflotte und 0,714 l Nachbesserung:

$$n_x = 14 + \frac{11{,}76}{0{,}714} - \frac{11{,}76}{30} = 14 + 16{,}1 = 30{,}1 \text{ statt } 28,$$

n_6 sinkt somit von 14 auf 11,9 g.

Auch hier ist die Abnahme der Stärke noch nicht fühlbar oder störend und, wenn es nur Partien unter 200 Pfd. sind, beim Arbeiten nicht zu merken. Um die Bäder für unbegrenzte Garnmengen benutzen zu können, wäre bei schwacher Beize und Entwicklung ein Zusatz von 25 g Dextrin pro Liter Standflotte und 30 g pro Liter Nachbesserung nötig, während bei der starken Beize und Entwicklungsbrühe 20 g Dextrin pro Liter Standflotte und 24 g pro Liter Nachbesserung genügen, um das Produkt konstant hoch zu halten.

23. Rumburger Rot, gefärbt bei F. Salomon in Rumburg.

In manchen Fällen, wo ich mit dem Azophorrot gegen Nitrosamin zu konkurrieren hatte, stellten sich die Entwicklungsbäder nach dem Schema für Prima-Farben zu hoch, und da ich in der ersten Zeit noch nicht über die praktisch erprobten Methoden für die Entwicklung in schwachen Bädern verfügte und auch nicht immer genügend geübte und zuverlässige Arbeiter hatte, ging ich mit der Stärke des Entwicklungsbades nur schrittweise zurück, wodurch einige Rezepte entstanden, die zwischen den Prima-Farben und den später angewendeten schwachen Flotten stehend, zwar nicht in das Schema passen, aber doch von einigem Interesse sind, da sie praktisch durch eine Reihe von Jahren in Verwendung waren. Ein solcher Fall ergab sich in der oben genannten Färberei in Rumburg.

Nachdem sich dort die Prima-Farbe etwas zu teuer stellte, wendete ich die folgenden Verhältnisse an:

Die Grundierung enthielt 22,5 g Naphthol R = 22 g Naphthol im Liter, also normale Stärke, Prima-Grund, welcher auf 50 % geschleudert wurde.

Ich nahm die Anfangsstärke des Entwicklungsbades mit 9 g Nitranilin im Liter, die Nachbesserung mit 22,4 g pro Liter und die Dextrinmenge 21,3 g im Liter Standflotte, 20 g im Liter Nachbesserung.

Da sich beim Entwickeln das bereits erwähnte unruhige Schillern beim ersten Abwinden zeigte, wurde die Dextrinmenge nachträglich erhöht.

Uns interessiert hier zunächst das Stärkeverhältnis der Nachbesserung.

Für 30 l Standflotte und je 1 l Nachbesserung ergibt sich folgendes: $n_x = 9 + 10,6 - \frac{10,6}{30} = 19,2$ g nötig, so daß 22,4 g schon ein Wachsen der Konzentration von 9 auf 12,2 g bewirkt, weshalb die Entwicklung später bessere Resultate gab, als gleich bei Beginn. Daher verminderte Herr Salomon in der Folge die Stärke der Nachbesserung auf 18 g, wobei zwar die Stärke des Entwicklungsbades auf 7,8 g fiel, was aber beim Arbeiten von Posten à 200 Pfd. pro Terrine nicht störte.

Eine Variante dieses Verfahrens ist folgende:

500 Pfd. Garn werden mit
5 kg Soda und
1 kg Ricinusseife (Gantert)
4 Std. offen gekocht, gespült, getrocknet.

Grundierung pro 250 Pfd.:

2375 g Naphthol R
4250 ccm Lauge 22° Bé.
7000 g Ricinus-Natronseife auf

125 l à 19 g Naphthol R = 18,6 g Beta-Naphthol 3mal passieren, ½ Std. lang schleudern, über Nacht trocknen.

Entwicklung pro 250 Pfd.:

9500 g Azophor, gelöst und neutralisiert, unter Dextrinzusatz auf
125 l gestellt = 19 g Nitranilin pro Liter.

Terrine: 6 l Azophorlösung
6 l Wasser

12 l Standflotte à 9,5 g Nitranilin.

Nachbesserung ¾—1 l (berechnet 0,96 l) Azophorlösung pro 2 Pfd. 3mal passieren, liegen lassen, waschen und seifen.

Wir haben $n_4 = 9$, $V_2 = 12$, $s = 0,96$, $n_6 = 9,5$,
$n_x = 9,5 + \frac{9}{0,96} - \frac{9}{12} = 18,1$, so daß 19 schon ein Wachsen von n_6 auf 10,4 bewirkt.

24. Verhältnisse für ein satteres Rot.

Grundierung: 30 g Naphthol pro Liter. Schleudern auf 50%, $n_3 = 15$, $n_4 = 14,37$, für $V_2 = 16$ l (Timmersche Maschine) und $s = 0,6$ l ist bei $n_6 = 8$

$$n_x = 8 + \frac{14,4}{0,6} - \frac{14,4}{16} = 31,1 \text{ g Nitranilin.}$$

Mit $n_x = 32$ unter Zusatz von 40 g Dextrin pro Liter habe ich das Bad bis 1000 Pfd. Garn erprobt, wobei das letzte Pfund so schön wie das erste war. Bei gutem Dextrin genügen schon 35—36 g pro Liter Flotte ($8 \times 35 = 280$, $8 \times 40 = 320$).

25. Versuche über das Färben von Azophorrot in variablen Flotten.

Obwohl ich auf Grund der gemachten Beobachtungen und Erfahrungen es stets grundsätzlich vermieden habe, Vorschriften und Kalkulationen zu geben, welche nur auf Basis der Verwendung von Flotten, die sich allmählich erschöpfen, zu erreichen wären, so war ich doch in manchen Fällen gezwungen, den experimentellen Beweis zu liefern, daß ich bei gleichstarker Einstellung der Bäder mindestens ebenso viel Garn entwickeln könne, wie man dies angeblich in den betreffenden Färbereien mit einem anderen Produkt konnte.

Meistens handelte es sich hierbei um Nitrosamin, und selbst in den Kreisen der aus Färbereischulen hervorgegangenen Chefs traf ich vielfach die Ansicht, daß Nitrosamin als 25 %ige Paste gleichstark mit dem 25 %igen Azophorrot sei, welche irrige Meinung ich dann nur durch Vergleichsfärbungen in sich erschöpfenden Brühen widerlegen konnte. Nach Dr. Schwalbe entsprechen 1000 g Azophorrot 1293 g Nitrosamin, rechnet man ersteres als 23 %ig, so hat letzteres nur 17,8 % Nitranilin.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich gleich eine Bemerkung anschließen, die gerade für die Berechnungen wichtig ist. Das Azophorrot enthält, wie die Analysen gezeigt haben, je nach dem Alter und der Art der Aufbewahrung 23,5 bis 23 % Nitranilin, während ich es für die Berechnung der Konzentrationen als 25 %ig annahm.

Die berechneten Nitranilinmengen sind daher um 6—8 % zu hoch, aber der Fehler wird durch einen Faktor kompensiert, der im entgegengesetzten Sinne wirkt, nämlich die verzögernde Wirkung des Tonerdesulfates auf den Verlauf der Kupplung.

Wie bereits bemerkt, ist die Farbe, wenn man sofort nach dem Entwickeln spült, viel magerer, als wenn man sie ca. 1 Std. liegen läßt, was nur so zu erklären ist, daß die Kupplung beim Passieren noch nicht quantitativ vollständig verlaufen ist, sondern daß ein Teil des Naphthols, wahrscheinlich durch die sich bildende ölsaure Tonerde eingehüllt, erst beim Liegen mit der noch im Garn enthaltenen Diazolösung in Reaktion tritt, wobei letztere natürlich schwächer wird, wie man experimentell konstatieren kann, wenn man nebeneinander ein eben entwickeltes und ein bereits fertiges Rot mit der nämlichen Standflotte getränkt und abgewunden, gleichlang liegen läßt, dann durch schärferes Winden noch etwas Brühe herauspreßt und nun deren Nitranilingehalt durch Titration bestimmt.

Je nachdem das Passieren schneller oder langsamer erfolgte und auch je nach der Stärke der Lösungen findet man hierbei Unterschiede, die nie unter 5, meist ca. 10 % und bei sehr schwachen Bädern, wo hydrolytische Zersetzung mitspielt, noch darüber sind. Der Effekt dieser Erscheinung besteht also darin, daß wir nun annehmen können, es werde bei der Kupplung die berechnete Menge 92—94 %iges Nitranilin gebunden, so daß das Schlußresultat auch wieder für diese Stärke gilt, und da wir

bei der Berechnung der Ansätze ebenfalls diese Mengen zugrunde gelegt haben, bleiben unsere Nachbesserungsformeln gleichfalls richtig.

Selbstverständlich ist diese Vernachlässigung der Stärkedifferenz an die Voraussetzung gebunden, daß wir kein Azophorrot benutzen, dessen Gehalt unter 22,5 % beträgt, da Schwankungen über 10 % schon bei der Einstellung der Anfangsstärke, wenn es sich um schwache Bäder von weniger wie 7 g Nitranilin im Liter handelt, merklich werden. Dann muß man entweder den Dextringehalt erhöhen oder aber richtiger entsprechend mehr Azophorrot für die Partie verwenden.

a) Entwicklung auf variabler Flotte von Hand.

Man brauchte angeblich für 100 Pfd. Garn in einer Fabrik

1300 g Beta-Naphthol,

6 kg Türkischrotöl F und

4800 g Nitrosamin = 864 g Nitranilin, was nur dann ausreichen könnte, wenn man höchstens 750 g Naphthol am Garn hat und das Entwicklungsbad nicht stärker wie 3 g pro Liter hält.

Für ein Rot normaler Stärke mit Prima-Grundierung wurde das Entwicklungsbad um $^3/_8$ schwächer gehalten: Für 100 Pfd.

3500 g Azophorrot PN gelöst mit

30 l Wasser und 9 l Waschwasser, neutralisiert mit

1563 ccm Natronlauge 22grädig, verdünnt mit 5 l Wasser und zuletzt

4 l Dextrinlösung B II = 1,6 kg Dextrin + 3,2 l Wasser, zusammen

50 l Diazolösung mit 17,5 g Nitranilin und 33,3 g Dextrin pro Liter.

Die Standflotte bestand aus 12,5—10 l Diazolösung
11,5—9,2 l Wasser und
1,0—0,8 l Dextrinlösung B II.

Standflotte 25—20 l mit 8,75 g Nitranilin und 32,7 g Dextrin im Liter. Für die Nachbesserung bleiben übrig im ersten Falle 37,5 l, was jedesmal $^3/_4$ l entspricht, im zweiten Falle 40 l, was einen Zusatz von 0,815 ccm gestattet.

Die Rechnung ergibt folgendes:

Bei einem Schleudern auf 535 ccm pro 2 Pfd. Garn ist $n_1 = 11{,}27$, $n_6 = 8{,}75$, $V_2 = 25$, $s = 0{,}75$.

$$n_x = 8{,}75 + \frac{11{,}27}{0{,}75} - \frac{11{,}27}{25} = 23{,}33 \text{ statt } 17{,}5.$$

Dagegen waren für $V_2 = 20$, $s = 0{,}815$:

$$n_x = 8{,}75 + \frac{11{,}27}{0{,}815} - \frac{11{,}27}{20} = 22 \text{ anstatt } 17{,}5.$$

In beiden Fällen tritt Abnahme der Stärke ein und sinkt n_6 bei $V_2 = 25$, $s = 0{,}75$ auf ca. 3 g, während es bei $V_2 = 20$, $s = 0{,}815$ nur bis 4,25 herabgehen kann.

Um nun aber zu wissen, ob wir das Bad für 100 oder 200 Pfd. benutzen können, müssen wir nach der allgemeinen Nachbesserungsformel c_{50} und c_{100} rechnen.

a) Für $V_2 = 25$, $s = 0{,}75$ ist $\varphi = \frac{24{,}25}{25} = 0{,}97$:

$$c_n = c_0 \cdot \varphi^n + \frac{1}{s}(n_x \cdot s - n_4 \cdot \varphi)(1 - \varphi^n) =$$

$$= 8{,}75\,\varphi^n + \left(17{,}5 - \frac{11{,}27 \cdot 0{,}97}{0{,}75}\right)(1 - \varphi^n) = 8{,}75\,\varphi^n + 2{,}93\,(1 - \varphi^n) = 2{,}93 + 5{,}82\,\varphi^n,$$

$$c_{50} = 2{,}93 + 5{,}82 \cdot 0{,}218 = 4{,}2 \text{ g}, \quad c_{100} = 2{,}93 + 5{,}82 \cdot 0{,}04756 = 3{,}2 \text{ g}.$$

b) Für $V_2 = 20$, $s = 0{,}815$ ist $\varphi = 0{,}96$ (genau 0,95925):

$$c_n = 8{,}75\,\varphi n + \left(17{,}5 - \frac{11{,}27 \cdot 0{,}96}{0{,}815}\right)(1 - \varphi^n) = 8{,}75\,\varphi^n + 4{,}22\,(1 - \varphi^n) = 4{,}22 + 4{,}53\,\varphi^n,$$

$$c_{50} = 4{,}22 + 4{,}53 \cdot 0{,}125 = 4{,}8 \text{ g}, \quad c_{100} = 4{,}22 + 4{,}53 \cdot 0{,}016 = 4{,}3 \text{ g}.$$

Wie ersichtlich, arbeitet man besser, wenn man nur 20 l Standflotte und dafür mehr Nachbesserung hat.

Das Produkt ist anfangs ca. 286, sinkt aber bei 100 Pfd. auf 158, weshalb sich auch gegen Ende ein nochmaliger Dextrinzusatz als günstig erwies; für 100 Pfd. war die Flotte anstandslos brauchbar, darüber hinaus habe ich sie nicht versucht.

Nun sollte weiter ein Rot um $^1/_4$ lichter gefärbt werden, das auch entsprechend billiger sein sollte.

Die Grundierung wurde mit $^1/_3$ Wasser verdünnt, so daß nun $n_4 = 8{,}45$ ist.

Die Azophorlösung wurde ebenso eingestellt und entsprach daher 13,1 g Nitranilin im Liter (Nachbesserung), so daß die Standflotte $n_6 = 6{,}55$ g enthielt. Die Dextrinmenge wurde auf 40 g pro Liter erhöht.

Dann ist für $V_2 = 25$, $s = 0{,}75$ l:

$$n_x = 6{,}55 + \frac{8{,}45}{0{,}75} - \frac{8{,}45}{25} = 17{,}5 \text{ statt } 13{,}1 \text{ oder } n_6 \text{ sinkt auf } 2{,}2 \text{ g},$$

dagegen für $V_2 = 20$, $s = 0{,}815$:

$$n_x = 6{,}55 + \frac{8{,}45}{0{,}815} - \frac{8{,}45}{20} = 16{,}5 \text{ statt } 13{,}1 \text{ oder } n_6 \text{ sinkt auf } 3{,}2 \text{ g}.$$

Da dies schon sehr niedrige Werte sind, müssen wir auch wieder c_{50} und c_{100} rechnen.

a) Für $V_2 = 25$, $s = 0{,}75$ l, $\varphi = 0{,}97$:

$$c_{50} = 6{,}55\,\varphi^{50} + \left(13{,}1 - \frac{8{,}45 \cdot 0{,}97}{0{,}75}\right) \cdot (1 - \varphi^{50}) = 6{,}55\,\varphi^{50} + 2{,}17\,(1 - \varphi^{50}) = 2{,}17 + 4{,}38\,\varphi^{50},$$

$$c_{50} = 2{,}17 + 4{,}38 \cdot 0{,}218 = 3{,}12 \text{ g}, \quad c_{100} = 2{,}17 + 4{,}38 \cdot 0{,}0476 = 2{,}38 \text{ g}.$$

b) Für $V_2 = 20$, $s = 0{,}815$ l, $\varphi = 0{,}96$:

$$c_{50} = 6{,}55\,\varphi^{50} + \left(13{,}1 - \frac{8{,}45 \cdot 0{,}96}{0{,}815}\right) \cdot (1 - \varphi^{50}) = 6{,}55\,\varphi^{50} + 3{,}15\,(1 - \varphi^{50}) = 3{,}15 + 3{,}4\,\varphi^{50},$$

$$c_{50} = 3{,}15 + 3{,}4 \cdot 0{,}125 = 3{,}58 \text{ g}, \quad c_{100} = 3{,}15 + 3{,}4 \cdot 0{,}016 = 3{,}2 \text{ g}.$$

Da die Konzentrationen bei 100 Pfd. zwar schon zu geringe sind, um noch brauchbare Entwicklungen zu bekommen, beschränkte ich den Versuch auf 50 Pfd., so daß wir c_{25} rechnen müssen:

$$\text{a) } c_{25} = 2{,}17 + 4{,}38 \cdot 0{,}467 = 4{,}21 \text{ g},$$
$$\text{b) } c_{25} = 3{,}15 + 3{,}4 \cdot 0{,}3534 = 4{,}37 \text{ g}.$$

Man kann daher 50 Pfd. auf dem Bade entwickeln, doch ist auch hier ein nachträglicher Dextrinzusatz nötig, da sonst das Produkt von 260 auf 175 sinken würde.

Als praktisches Arbeitsverfahren empfahl ich dort Grundierung V — $^3/_{11}$ und Entwicklung IV zu nehmen, wobei man dann eher eine kleine Zunahme der Konzentration hat.

b) Entwicklung mit der Timmerschen Maschine.

In einer Fabrik, welche die vorn beschriebene allererste Form der Timmerschen Maschine hatte, mußte ich den folgenden Versuch machen:

Man brauchte dort angeblich für 100 kg = 200 Pfd. Garn 2,5 kg Beta-Naphthol, was möglich ist, und 6,5 kg Nitrosamin (= 1170 g Nitranilin), was unmöglich ist, da dies kaum für die Hälfte der Naphtholmenge zum Kuppeln ausreicht.

Ich erkannte sofort, daß diese Angaben sehr weit von der Wahrheit entfernt waren, und daß es sich nur darum handeln konnte, den Beweis zu führen, daß man in einem Azophorbade zum gleichen Preise mehr Garn brauchbar entwickeln könne, wie mit diesem Nitrosamin-Ansatz.

Das Garn wurde mit 15 l Standflotte auf der Maschine passiert und egal gequetscht, nicht geschleudert, so daß es pro 2 Pfd. ca. 1 l Beize enthielt; nimmt man 22 g Naphthol pro Liter, so wäre dies für 15 + 99 . 1 = 114 l ca. 2500 g Naphthol und $n_3 = 22$ g, $n_1 = 21{,}1$ g pro 2 Pfd.:

$$n_x = n_6 + 21{,}1 - \frac{21{,}1}{15} = n_6 + 19{,}7.$$

Selbst wenn $n_6 = \frac{n_1}{V_2} = 1{,}4$ wäre, ist $n_x = 21{,}1$ und für 99malige Nachbesserung wäre 2090 g Nitranilin nötig, so daß man mit 1170 g Nitranilin nicht einmal die Hälfte entwickeln konnte; um wirklich 200 Pfd. unter diesen Umständen entwickeln zu können, wären bei einer Minimalkonzentration des Bades von nur 5 g Nitranilin pro Liter ca. 14 kg Nitrosamin notwendig, d. h. mehr als das Doppelte der angegebenen Menge.

Ich benutzte die Grundierung für 200 Pfd. Ia-Farbe normaler Stärke, worauf geschleudert wurde, so daß 2 Pfd. Garn 535 ccm Beize enthielten; der Bedarf an Naphthol ist dann nur 1945 g; $n_4 = 11{,}27$ g.

Der Entwicklungsansatz bestand aus:

4480 g Azophorrot = 1120 g Nitranilin, gelöst in
48 l Wasser + 14 l Waschwasser, mit
2,353 kg Lauge 22° Bé. + 8 l Wasser neutralisiert und
8 l Dextrinlösung B II = 3,2 kg Dextrin auf
80 l Diazolösung à 14 g Nitranilin und 40 g Dextrin.

Die Standflotte bestand aus:

8,0 l Diazolösung = 122 g Nitranilin und 320 g Dextrin
7,2 l Wasser und
0,8 l Dextrinlösung B II = 320 g Dextrin
16,0 l mit 7 g Nitranilin und 40 g Dextrin.

Somit bleiben zum Nachbessern 72 l Diazolösung, was für 99 mal 727 ccm reicht.

Wir haben also für die Rechnung:

$$V_2 = 16,\ n_6 = 7,\ n_x = 14,\ s = 0{,}727,\ n_4 = 11{,}27,$$

$$n_x = 7 + \frac{11{,}27}{0{,}727} - \frac{11{,}27}{16} = 21{,}8 \text{ statt } 14.$$

Da $n_x \,.\, s = 10{,}18 < n_4 = 11{,}27$ muß gänzliche Erschöpfung eintreten; der Grenzwert für n_6 wäre $-0{,}8$.

Um zu sehen, wie weit wir in der Brühe arbeiten können, müssen wir die sinkenden Konzentrationen rechnen: $\varphi = 0{,}9546$,

$$c_n = 7\,\varphi^n + \left(14 - \frac{11{,}27 \,.\, 0{,}9546}{0{,}727}\right)(1 - \varphi^n);$$

$$c_n = 7\,\varphi^n - 0{,}8\,(1 - \varphi^n) = 7{,}8\,\varphi^n - 0{,}8.$$

$\varphi^5 = 0{,}793$	$c_5 = 5{,}4$ g
$\varphi^{10} = 0{,}629$	$c_{10} = 4{,}1$ „
$\varphi^{15} = 0{,}499$	$c_{15} = 3{,}1$ „
$\varphi^{20} = 0{,}396$	$c_{20} = 2{,}3$ „
$\varphi^{25} = 0{,}334$	$c_{25} = 1{,}8$ „
$\varphi^{30} = 0{,}249$	$c_{30} = 1{,}14$ „
$\varphi^{35} = 0{,}198$	$c_{35} = 0{,}74$ „
$\varphi^{40} = 0{,}157$	$c_{40} = 0{,}4$ „

Da die unterste Grenze für $c_n = \frac{n_1}{V_2}$ ist, wäre dies hier 0,7 g und somit c_{10} schon unbrauchbar; die Erschöpfungsformel gibt:

$$\varphi^n = \frac{0{,}7 + 14{,}8 - 14}{7 + 14{,}8 - 14} = 0{,}193$$

und $n = 35{,}2$, also bei 36,2 kg Erschöpfung.

Ich entwickelte darin 30 Pfd. Garn, welche noch immer weit besser waren, als Nitrosaminfärbungen, die früher gemacht worden waren, empfahl aber Rot III — $^1/_{11}$ zu verwenden. Diese zwei Beispiele aus der Praxis dürften genügen, um die Arbeit mit variablen Flotten zu erläutern.

26. Verbessertes Azophorrot-Verfahren von K. Leitenberger in Nimes.

Um bei meinen Reisen behufs Einführung der Färberei von Azophorrot in den vielen Fabriken nicht durch den Mangel an geeigneten Geschirren und sonstigen Gerätschaften im Arbeiten aufgehalten zu sein, ließ ich den betreffenden Interessenten vorher eine Liste zuschicken, worauf alle nötigen Vorbereitungen angegeben waren: Bottich zum Auskochen, Steintöpfe zum Abwiegen von Naphthol, Rotöl und Lauge, Fässer zum Bereiten der Naphthollösung und der Azophorlösung, Klärfaß, Filter und Putzlöffel für letzteres, Holzrührer, Terrine, reine Windarme, neue Trockenstöcke aus hartem Holz, Schleudertücher, Litermaß, Aräometer für die Lauge und Transportkiste oder Korb für das Garn, sowie die nötigen Materialien (Öl, Lauge usw.).

Nach durchgeführter Färbung einer Versuchspartie von 50—100 Pfd. übergab ich dann dem Färber eine genaue Vorschrift bezüglich der Manipulation und eine Tabelle, aus welcher er für seine Partien sofort die erforderlichen Grundier- und Entwicklungsansätze entnehmen konnte, selbstverständlich nur für den eigenen Gebrauch des Betreffenden.

Nun scheint es darunter bald auch spekulative und unternehmungslustige Köpfe gegeben zu haben, welche es nicht verschmähten, die ihnen von mir mitgeteilten Erfahrungen als ihr Eigentum zu betrachten und als ein verbessertes Verfahren weiter zu verkaufen.

So hörte ich bald, daß verschiedene Firmen, bei denen ich das Azophorrot eingeführt hatte, von einem Färber aus Böhmen Anerbietungen bekommen hatten, ihnen ein verbessertes Verfahren, das ein viel schöneres und blaueres Rot gebe als das von mir eingeführte Höchster Verfahren, gegen entsprechendes Honorar einzurichten, und viele von den Fabrikanten und Färbern, die entrüstet gewesen wären, wenn sie hätten den Farbwerken für die Einrichtung der Azophorfärberei auch nur um 1 Pf. höhere Preise zahlen müssen wie bei einer anderen Farbenfabrik, fielen darauf sofort hinein und opferten 100 M. und auch noch mehr, um in den Besitz der Verbesserungen zu kommen.

Die meisten verschwiegen es allerdings mir gegenüber, aber einige scheuten sich nicht, mir nachträglich ihre Enttäuschung zu erzählen, und so erhielt ich auch an mehreren Stellen die Rezepte, welche von einem Herrn Leitenberger aus Nimes stammten, zu Gesicht. Ich habe zwar mit Herrn Leitenberger niemals zu tun gehabt, erinnere mich aber, denselben in einer Färberei, wo ich das Rot einführte, gesehen zu haben, und dort dürfte er sich auch die Vorschriften verschafft haben.

Die von K. Leitenberger den Interessenten gegebene Beschreibung ist nun in geschickter Weise aus der oben erwähnten Liste der zum Färben von 50 Pfd. erforderlichen Gerätschaften und Materialien, dann dem Inhalte des Höchster Zirkulars (138) über Azophorrot und Nitranilin und schließlich meiner Tabelle über Prima-Farbe für 50—250 Pfd. Garn zusammengestellt und durch eigene Betrachtungen und Anpreisungen der von ihm gefundenen Verbesserungen zu einem 8 Bogenseiten langen Elaborat erweitert. Indem ich den ersten Teil, welcher eine fast wörtliche Abschrift der erwähnten Liste ist, übergehe, halte ich es doch für nützlich, den Inhalt der folgenden „eigenen Betrachtungen“ hier zu zitieren, da ja solche Fälle immer wieder vorkommen und es merkwürdigerweise auch immer wieder Leute gibt, die sich zwar für sehr klug halten, aber schließlich doch das Geld für längst bekannte Rezepte oder wertlose Abänderungen derselben hinauswerfen.

Die Offerte lautet wörtlich:

„Erlaube mir hiermit, Ihnen heute das genaue Rezept für das neue, verbesserte Rotverfahren zu senden. Bitte sich genau an meine Vorschrift zu halten. Wenn sich ja ein Fehler einstellen würde, Streifigwerden der Garne, so liegt dies entweder an nicht ordentlichem Beizen oder an nicht gutem Winden der Garne. Mache Sie besonders aufmerksam, daß die Beize überall gleichmäßig verteilt sein muß. Erst gut winden auf der Docke 2 Pfd., dann egalisieren Sie jedes einzelne Pfund besser 6—8 mal auf der Docke.

Vorteilhaft ist es, wenn Sie auf der Zentrifuge winden. Erst ein Tuch aufbreiten, in die Zentrifuge geben, dann die Garne hineingeben und 10 Minuten winden.

Das zu färbende Garn bitte gut 3—4 Std. in Soda abzukochen; nach dem Kochen muß das Garn in reinem, fließendem Wasser gewaschen werden. Noch sicherer gehen Sie, wenn Sie die Garne nach dem Waschen absäuern, auswaschen, dann abtrocknen. Das Baumwollgarn bitte mit Spagat, wie das Türkischrotgarn, Strähn oder in 2 Strähn pfundweise unterbinden zu lassen."

„Vorteile meines verbesserten Rotverfahrens: Azophorrot gegen Paranitranilin."

„Dieses verwerfende (!) Paranitranilin muß mit Eiszusatz gefärbt werden. Beim Azophorrot genügt kaltes Brunnenwasser. Ferner ist die Manipulation einfacher, ebenso rußen die Garne fast gar nicht ab. Die Farbe ist schöner und stellt sich bedeutend billiger, es hat mehr Fülle, mehr Griff.

Von meinem Rot wird die Farbe durch warme, verdünnte Säure nicht verändert. Kochen Sie dagegen diese Garne längere Zeit mit verdünnten Säuren, sauren Salzen, wie in der Wollfärberei, so werden die Garne sehr angegriffen. Chlorkalk greift die Farbe fast gar nicht an, Chlorsoda aber bedeutend.

Für alle Artikel können Sie also das Rot nicht verwenden. Werden die Garne erst roh verwebt, nachher erst gebleicht, wo sie unter Druck gekocht werden müssen, so wird das Rot sehr angegriffen, da die Farbe wohl sehr echt ist, aber bloß höchstens $^1/_2$ Atm. Druck noch verträgt. In der Arbeit, unter Verkehr, kommt die Farbe wohl in keine solche Behandlung.

Die Halbwollwaren sind auch ausgeschlossen, indem gefärbte Baumwolle nicht im Stück weiß verwebt und im Stück gefärbt werden kann. Für Buntwebereien Baumwollflanelle, Decken, Kalmuck, alle gerauhten Waren ist Azophorrot vorzüglich. Ebenso für Strümpfe, alle Art Strickware.

Azophorrot ist sehr licht- und luftecht, schlichtet sich sehr gut und läßt sich die Farbe im großen sehr gut, billig, 4—5 Kreuzer pro 1 engl. Pfd. bei mir herstellen, nur ist es nötig, genau nach meiner Vorschrift zu arbeiten." (Wie leicht ersichtlich, sind die Angaben über Echtheitseigenschaften und Brauchbarkeit der Farbe für einzelne Artikel dem Höchster Zirkular 138 entnommen, nur etwas unklar ausgedrückt.)

„Besondere Vorteile."

„Die Garne müssen vor dem Färben vollständig trocken sein. Mit ausgewundenen feuchten Garnen arbeiten rate ich Ihnen nicht, weil die Grundierungsflotte zu schwach, zu dünn wird und Sie zu viel nachbessern müssen (??) und sich die Grade schwer berechnen lassen. Besser bloß 2 Pfd. passieren in der Terrine oder Passiermaschine, dann bessern Sie $^3/_4$ l zu und arbeiten so weiter; bei feinen Garnen nimmt man mehr Öl.

Nach dem Beizen darf kein Wassertropfen oder nasser Fleck auf das Garn kommen, sonst entsteht ein heller Fleck. Die Flotte soll bloß auf einen Tag vorbereitet werden. Erst ist die Flotte klar, die sich nach mehreren Pfunden, Paaren, Passieren schmutzig bräunlich färbt. Lassen Sie die Flotte lange, tagelang stehen, so wird diese braun, und wenn Sie diese benutzen, die Farbe stumpf.

Grundieren und färben Sie nur mit Gummihandschuhen z. B. von der Firma Wohanka & Co. in Prag, pro Paar 6 fl. Sonst greift die Lauge zu stark die Hand des Arbeiters an.

Sobald Sie trocknen, nach der Beize, mache ich Sie aufmerksam, ja nicht zu heiß zu trocknen, höchstens 50° C. Lüften Sie während des Trocknens öfter und ist es gut, in der ersten Zeit im Zeitraume einer Viertelstunde die Garne einmal zu wenden.

Geben Sie acht, daß die Garne nicht direkt über die heißen Ofenrohre zu hängen kommen, sonst entstehen braune Streifen, die sich im fertigen Rot als braune Flecken finden. Dazu ist, wenn möglich, Dampfheizung vorteilhafter; das Trockenzimmer soll dunkel gehalten werden, ja kein direktes Sonnenlicht, Sonnenstrahlen darauf lassen, sowie keine direkte Berührung mit Säure oder Chlordämpfen haben.

Wenn Sie die Garne vollständig trocken haben, müssen Sie sofort entwickeln, sonst werden an der Luft die Garne braun. Ich beize abends, hänge die Garne (4 mal wenden) in das Trockenzimmer, habe auch schon ohne Wenden gute Resultate erzielt, aber mit Wenden ist es sicherer und binnen 4—6 Std. sollen die Garne trocken sein. Den anderen Morgen entwickle ich.

Wenn Sie einmal keine Zeit haben, so müssen Sie die Garne nur in Tücher einschlagen, damit diese mit Säuredämpfen oder feuchter Luft nicht in Berührung kommen.

In das Faß mit einem Hahn setzen Sie das Azophorrot an, mit kaltem Wasser, wie Vorschrift, rühren es um, lassen es $^1/_4$ Std. absitzen, rühren es nochmals auf und lassen es 1 Std. stehen; dann machen Sie den Hahn auf, lassen erst das Klare durch das Filtertuch in den Kübel (Rahmen mit Latten), und wenn auch eine Wenigkeit trübe Flotte mit in den Kübel kommt, so ist es immer besser, dies zu vermeiden; dann sperren Sie ab, waschen den Satz nochmals nach, laut Vorschrift, indem Sie auf den Satz in das Faß die angegebene Menge Wasser zur Nachwaschung geben, rühren wieder um, lassen es $^1/_4$ Std. stehen und dann das Klare wieder durch das Filter.

Dann gießen Sie die angegebene Menge Natronlauge dazu, aber ganz langsam, wo Sie einen gelben Niederschlag bemerken werden, wodurch sich das salzsaure Salz (?!?) ausscheidet. Das nennt man neutralisieren. Unter immerwährendem Rühren setzen Sie die Lauge erst kurz vor dem Entwickeln der Garne zu. Der Erfolg ist um so günstiger, je konzentrierter das Bad gehalten wird.

Nun kommt der Zusatz hinein, wodurch größtenteils die Verbesserung besteht, obwohl eine große Verbesserung in der Tabelle der Berechnung aufliegt; aber der Zusatz kommt deshalb hinein, damit das Bad langsamer und egaler aufzieht, denn nach dem alten Verfahren werden die ersten Pfunde schön, später, schon beim ersten zehn Pfund, diese zehnten Pfunde schon heller und können nach viel Nachbesserung erst, was auf Kosten der Farbe geht, die Garne wieder die tiefe Nuance erhalten.

Sie geben also in die Terrine, vorausgesetzt, daß die Garne zum Färben schon bereit liegen, $11^3/_4$ l kaltes Wasser, dann von der Lösung, die mit Lauge schon gemischt ist, $12^1/_2$ l Azophorrotansatz und von der aufgelösten, was der größte Vorteil ist, Dextrinlösung $^3/_4$ l dazu. Nun gut verrührt, gehen Sie mit dem ersten Paar (ist 2 Pfd.) hinein in dieses kalte Bad, die Garne alle ganz

leicht und lose mit den Gummihandschuhen halten, ziehen unter Kneten 4—6 mal schnell um, winden über der Terrine 2 mal leicht ab und gehen wieder hinein machen es nochmals so, 4 mal ziehen und winden leicht ab, aber etwas besser wie das erste Mal. Die Flotte muß aber in die Terrine laufen, denn die abgelaufene Flotte müssen Sie wieder benutzen.

Nun geben Sie von dem Ansatz Azophorrot, worin Sie den restlichen Dextrin verteilen, $^3/_4$ l in die Terrine und arbeiten so weiter. Nun decken Sie die Garne zu und lassen dieselben so ruhig 1 Std. liegen, damit die Kupplung eine vollständige wird; dann wird gewaschen. Ein Vorteil des Abrußens früher ist jetzt, auf ein kaltes Sodabad zu gehen, $^1/_4$ Std. mit 2—3 g krist. Soda pro 1 l Flotte, wodurch das überschüssige Öl, Farbe herausgeht; dann waschen Sie wieder und seifen, pro 100 Pfd. Garn mit 2 kg Marseiller Seife 60—70° R. 1 mal oder 2 mal, je nach verlangter Echtheit, 20 Min. ab. Dann waschen Sie nochmals.“ (Ich möchte hier bemerken, daß die angegebene Sodapassage gar keinen Effekt gibt und es sich hierbei wohl nur um die in einem speziellen Falle vielleicht zweckmäßige Reinigung des Wassers handelt, um später die Bildung von Kalkseifen-Niederschlägen zu verringern.)

„Es wird Ihnen im Anfang sehr umständlich vorkommen, aber die Sache ist sehr einfach, zumal wenn man sich das Azophorrot, früh zum Filtrieren, abends ansetzt.

Wenn Sie eine Zeit darin arbeiten werden, werden Sie es selbst sagen. Bis Sie diese praktische Einteilung wissen. Mit der ersten Beize arbeiten Sie ebenso, aber nicht kalt, sondern handlich 30° R. 2 pfundweise passieren und 6 mal ziehen, dann abwinden, wieder 6 mal ziehen, 3 mal winden, und wenn Sie mit der ganzen Partie fertig sind, egalisieren Sie erst, aber am besten in der Windemaschine, die Garne.

Nehmen Sie mehr Natronlauge, so wird die Farbe blauer, wenn Sie weniger nehmen, gelber. Wollen Sie die Nuance noch feuriger haben, so müssen Sie Schnellbleiche, ein laues Chlorbad 1° Bé. stark, anwenden.

Chlorkalk erst mit lauem Wasser anreiben, absetzen lassen, die klare Flüssigkeit benutzen, dann bis ziemlich weiß umziehen, ca. $^1/_4$ Std., waschen, 1 Grad stark lau säuern, lau, dann kalt waschen, trocknen.“

„Bezugsquellen.„

„Türkischrotöl bloß unter Natronöl für Azophorrot bestellen von der Firma Dr. Schmitz in Heerdt a. Rhein bei Düsseldorf; von anderen Firmen ist zu viel Salmiak darin, was die Farbe schlecht macht.

Beta-Naphthol R pro Kilo 1,30 M., sowie Azophorrot PN pro Kilo 1,75 M. von der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main.

Dextrin pro Kilo 38 Kr. bekommen Sie ja dort überall, aber rein muß es sein, nicht unrein.“

„Geben Sie nur acht auf gutes Egalisieren nach dem Beizen, dann langsam die Natronlauge in das Azophorrotbad hineinschütten; dieselbe muß beim Hineinschütten ins Azophorrotbad etwas brausen (?!?).

Wenn die Garne nach dem Beizen halbtrocken sind und Sie entwickeln, so werden, wo die Beize nicht genügend befestigt ist, helle Stellen.

Winden Sie beim Entwickeln nicht zu scharf ab, damit sich nicht zu viel von der Beize löst und die Flotte nicht wirksam genug wirksam wäre (??).

Hoffe, daß Sie diese Zeilen besonders beachten mögen und gute Resultate erzielen, und ich gebe Ihnen auch auf Ihre Anfragen weitere Auskunft, wenn Sie sich nicht hineinverstehen sollten, wenn Sie diese benötigen möchten. Es kommt bloß auf Sie an."

„Abkochen: pro 200 Pfd. Garn = 100 kg ca. 600—800 l Wasser, 2—3 l Natronlauge 40° Bé., 3—4 Std. kochen, waschen, trocknen.

Grundieren: 2 mal hintereinander passieren, erst 2 mal, dann 3 mal scharf winden. Wenn alles durchgenommen, in einzelnen Pfunden egalisieren, 6—8 mal, besser in Tücher einschlagen und 10 Min. auf der Winde oder Schleudermaschine winden.

Trocknen: 3—4 Std. bei 50—60° C.

Entwickeln: 2 mal passieren, nur etwas scharf abwinden, 1 Std. liegen lassen, waschen, winden.

Kaltes Sodabad: pro Liter Flotte Wasser 3—4 g kristallisierte Soda, $^{1}/_{4}$ Std. behandeln, waschen, winden.

Seifen: pro 100 Pfd. Garn 2 kg Marseiller Seife, 60—70° R. $^{1}/_{4}$ Std. Wünscht man noch größere Echtheit, so muß man 2 mal seifen, waschen, winden.

Kalkulation für 100 Pfd. Garn:

1100 g	Beta-Naphthol pro Kilo 1,35 M. = 81 Kr.	Fl.	0,90
1115 g	Natronlauge 40° Bé. pro Kilo 14 Kr.	„	0,15
4935 g	Natron-Türkischrotöl 60 % pro Kilo 51 Pf. = 31 Kr. . .	„	1,50
275 g	Natronlauge 40° Bé. à 14 Kr.	„	0,04
	Beize Sa. Gulden		2,59.
5600 g	Azophorrot PN pro Kilo 1,75 M. = 1,32 Fl. (richtig 1,02) .	Fl.	5,71
1470 g	Natronlauge 40° Bé. à 14 Kr. (würde 21 Kr. kosten), hier nur	„	0,07
1200 g	Dextrin à 38 Kr.	„	0,47
2000 g	Seife à 36 Kr.	„	0,72
	Entwicklung Sa. Gulden		7,11.
	(Die Summe ist wieder richtig, entsprechend 21 Kr. für Lauge).		
	Sa. Gulden		9,70

Ich färbe aber mit etwas über die Hälfte Azophorrot schon schönes Rot des laut Ihnen gesandten Musters."

(Nun folgt eine getreue Abschrift der Tabelle: Grundierungen für Prima-Farbe von normaler Stärke, 50—250 Pfd. für Handarbeit auf der Terrine (S. 88), mit folgender Bemerkung.) „Das Naphthol lösen Sie erst in heißem Wasser, die Natronlauge in warmem Wasser; wenn gelöst, zusammengießen, dann das Öl hinein und zuletzt die Lauge" (damit ist die zum Klären vorgeschriebene gemeint).

„Standflotte für die Terrine: 12 l, Nachbesserung pro 2 Pfd. nur $^{3}/_{4}$ l."

Die jetzt sich anschließende Tabelle der Entwicklungsbäder ist wieder, was die Mengen von Azophorrot, Wasser und Lauge betrifft, vollständig übereinstimmend mit der Tabelle für Prima-Farbe (S. 255), nur bei der Angabe der Dextrinlösung ist die für einen Terrinen-Ansatz erforderliche Menge mit eingerechnet und der Rest soll nach Wegnahme von $^{3}/_{4}$ l für die Terrine zur Azophorlösung gegeben werden.

Hierbei scheint nun ein Rechnungsfehler unterlaufen zu sein, denn nachdem die Gesamtvolumina wieder genau mit meiner Tabelle übereinstimmen,

müssen auch die zugesetzten Mengen Dextrinlösung die gleichen sein und die Abweichungen können nur auf Rechenfehler zurückgeführt werden; doch beweist dieser Umstand wieder aufs deutlichste, daß der Autor des „verbesserten Verfahrens“ sicher nicht viel nach seinen Tabellen gearbeitet hat, sonst hätte er sehr bald auf die Differenzen kommen müssen.

Leitenberger gibt nun in der Tabelle folgende Mengen von Dextrinlösung für Azophorlösung und Terrine an:

Partie:	50 Pfd.	100 Pfd.	150 Pfd.	200 Pfd.	250 Pfd.
Dextrin . . . . . . g	750	1250	1750	2250	2620
Gelöst in Wasser . . l	1,5	2,5	3,5	4,5	5,25

Rechnen wir auf das Gewicht, so sind dies:
Lösung B II . . . . . 2250 — 3750 — 5250 — 6750 — 7870 g.

Nachdem Leitenberger für die Terrine 750 ccm = 900 g Lösung wegnimmt, beträgt der Rest, den er der Azophorlösung zugibt:
Lösung B II . . . . . 1350 — 2850 — 4350 — 5850 — 6970 g,
enthaltend Dextrin . . . 450 — 950 — 1450 — 1950 — 2323 g,
anstatt richtig. . . . . 600 — 1000 — 1350 — 1750 — 2100 g.
Unter 100 Pfd. hat er also zu wenig, über 100 Pfd. zu viel Dextrin.

Das Volumen seiner Zusätze wäre:
Lösung B II . . . . . 1125 — 2375 — 3625 — 4875 — 5810 ccm.
anstatt richtig. . . . . 1500 — 2500 — 3375 — 4375 — 5250 ccm,
was nicht möglich ist, da er das Gesamt-Volumen unverändert läßt. Der Überschuß schadet zwar nicht, aber bei 50 Pfd. hat er nur 15 g pro Liter.

Als Standflotte für die Terrine gibt er an:
$12^1/_2$ l Azophoransatz
$11^3/_4$ l kaltes Wasser
$^3/_4$ l Dextrinlösung
25 l.
(Die Dextrinmenge ist der Vorschrift für 30 l Standflotte entnommen, bei 25 l genügen 625 ccm.)

Nachbesserung für 2 Pfd. $^3/_4$ l Azophoransatz.
(Der Dextringehalt beträgt somit 22 g pro Liter.)

„Alles vor dem Ansetzen auskühlen lassen, die Natronlauge möglichst langsam unter Umrühren zusetzen, beim Entwicklungs-Azophorrotbad nur für den Bedarf von 1 Tag anmachen.

Die Bemerkungen aber genau einhalten, Azophorrot trocken aufbewahren, das fertige Garn nicht zu heiß trocknen. Alles genau einhalten.

Gebe bloß auf dasselbe Quantum Garn die Hälfte Azophorrot, die anderen Gewichtsteile nach dem angegebenen Verhältnisse“ (d. h. Leitenberger will für die halbe Menge Azophorrot dieselbe Laugenmenge zugeben, wie auf die ganze Menge, was nicht ohne starke Tonerdefällungen möglich ist und schlechte Farben gibt). „Da ist die Farbe ebenso schön geworden (??). Die verdünnte Lauge muß man unter fortwährendem Rühren in die verdünnte Lösung gießen. Von der Dextrinlösung $^3/_4$ l zum Ansatz (gemeint ist die Terrine), den Rest in die Nachbesserungsflotte schütten. Aber alles muß kalt sein.“

Nachdem nun auf Grund dieser Vorschriften keine schöneren Farben als nach dem in vielen Betrieben von mir eingeführten Verfahren zu erzielen waren, wendeten sich manche der Interessenten an den Autor und luden ihn ein, die Sache selbst praktisch vorzuführen.

Ich hatte nun Gelegenheit, in einigen Fällen die Aufschreibungen, welche sich die Färber hierbei nach seinen Angaben gemacht hatten, zu sehen und mich daraus zu überzeugen, wie wenig der Verfasser dieser verbesserten Rezepte sich selbst über das Wesen des Färbeprozesses bei Entwicklungsfarben klar sein konnte.

Für die Grundierung gab er folgende Verhältnisse an:

	I	II
Naphthol R	444 g	665 g
Wasser	4834 ccm	7250 ccm
Lauge 22grädig	890 g	1800—2000 g
Wasser	11,83 l	17,75 l
Natronöl	1974 g	1480—2960 g
Lauge 22grädig	220 g	330 g
Volumen ca.:	20 l	29,6 l.

Er geht demnach mit der Lauge von der doppelten Menge aufs 3fache, wohl um den versprochenen Blaustich zu erzielen.

Für das Entwicklungsbad wurden folgende Änderungen der Mengenverhältnisse bei einem Ansatz von 15 l (die Hälfte des Ansatzes für 50 Pfd.) versucht:

	I	II	III
Wasser	9 l	9 l	11 l
Azophorrot PN . .	1680 g	840 g	2000 g
Waschwasser . . .	2,75 l	2,75 l	3,2 l
Lauge 22grädig .	882,5 g	882,5 g	1060 g
Wasser	1,5 l	1,5 l	1,8 l
Dextrin	380 g	380 g	450 g
Wasser	750 ccm	750 ccm	900 ccm
Volumen ca.:	15 l	14,75 l	18,5 l.

Das erste Bad entspricht ziemlich dem normalen, nur enthält es um 80 g Dextrin zu viel. Das verbesserte zweite Bad hat tatsächlich die gleiche Laugenmenge bei dem halbem Quantum Azophor, also 100 % Laugenüberschuß und dabei entsprechend der nur halben Stärke wieder zu wenig Dextrin.

Da wir eine Grundierung von fast genau normaler Stärke haben, ist $n_1 = 10{,}54$, wenn nicht höher; nehmen wir nun

$V_2 = 25$, $s = 0{,}75$, $n_6 = 7$ und $n_x = 14$, so muß

$n_x = 7 + \frac{10{,}54}{0{,}75} - \frac{10{,}54}{25} = 20{,}6$ sein; wenn aber

$n_x = 14$ ist, muß n_6 von 7 auf 0,4 g sinken, d. h. es tritt gänzliche Erschöpfung ein.

Um in einem Bade mit 7 g pro Liter zu entwickeln, wäre ein Zusatz von 40 g Dextrin pro Liter nötig.

Um zu sehen, wieweit man in einem solchen Bade arbeiten könnte, rechnen wir einige Stärken ($\varphi = 0{,}97$):

$$c_n = 7\,\varphi^n + \left(14 - \frac{10{,}54}{0{,}75} \cdot 0{,}97\right)(1 - \varphi^n) = 7\,\varphi^n + 0{,}42\,(1 - \varphi^n) = 0{,}42 + 6{,}58\,\varphi^n.$$

$\varphi^{10} = 0{,}737$, $c_{10} = 5{,}5$ g nach 20 Pfd.
$\varphi^{25} = 0{,}467$, $c_{25} = 3{,}5$ „ „ 50 „
$\varphi^{50} = 0{,}218$, $c_{50} = 2{,}9$ „ „ 100 „

Das Verfahren ist also nicht einmal für 50 Pfd. brauchbar.

Es ist daher begreiflich, daß die letzte Brühe wieder ca. 27 g Nitranilin und sogar 25 g Dextrin im Liter enthält. Jedenfalls wurden nirgends bessere Resultate nach dem „verbesserten Verfahren“ von Leitenberger erzielt, so daß ich mich auf diese kurze Kritik beschränken und damit die Anwendungen des Azophorrot als genügend erörtert schließen kann.

Sollten dem einen oder anderen der Leser dieses Buches ähnliche Anerbietungen zugekommen sein, so wird es mir immer angenehm sein, hierüber direkte Mitteilung zu erhalten, da man daraus sehen kann, wie Rezepte und Verfahren wandern und welche Änderungen — nicht immer zu ihrem Vorteil — sie dabei erleiden.

27. Azophorrot auf Ketten in Strangform (Warps).

In der von den Höchster Farbwerken vor ca. 3 Jahren herausgegebenen Musterkarte No. 632 ist eine Anzahl von Färbungen vorgeführt,

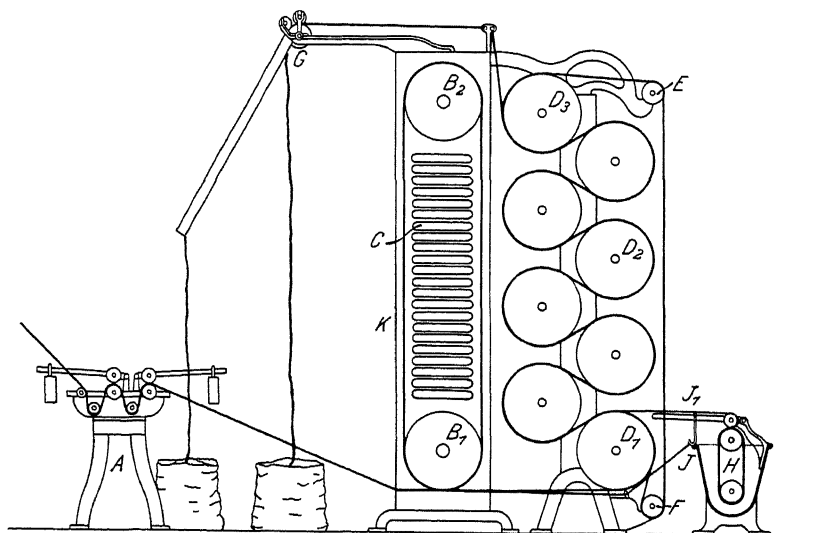



Fig. 48. Kettenfärbemaschine nach J. W. Fries.

die alle auf einer neuen und originellen Kettenfärbemaschine amerikanischer Erfindung hergestellt sind. Das Prinzip der von John W. Fries in Winston-Salem N.-C. konstruierten Maschine ist aus Fig. 48 ersichtlich.

Die Kette passiert die im Trog A befindliche Grundierung, worauf sie ausgequetscht und in den Trockenapparat K geführt wird, in welchem sich ein Heizkörper C befindet, während die Kette in Spiralgängen über die beiden

Trommeln BI und BII läuft. Hierauf passiert sie die in der ersten Hälfte des Waschapparates H befindliche Entwicklungsbrühe, worauf sie in der zweiten Hälfte gewaschen und auf den Trommeln D getrocknet wird.

Die Grundierung soll enthalten pro 10 l:

250 g Naphthol R,
500 ccm Natronlauge 22 grädig und
250 g Paraseife (Ric. Ammon.).

Nachdem das Ausquetschen kaum unter 750 ccm pro Kilo Ware gelingen wird, haben wir $n_4 = 17{,}5$ zu nehmen und mit einer starken Erschöpfung zu rechnen.

Das Entwicklungsbad soll nun aber nur

500 g Azophorrot und
200 ccm Natronlauge 22 grädig

in 10 l enthalten. Auffallend ist hierbei, daß die Laugenmenge um ca. 10% vermindert ist, denn auf 500 g Azophorrot sollten 223 ccm Lauge 22° Bé. genommen werden. Dagegen ist die Konzentration eine ziemlich kleine, da wir theoretisch nur 12,5 g Nitranilin im Liter haben.

Da es sich um einen kontinuierlichen Prozeß handelt, müssen wir dieselbe Formel benutzen wie bei der Besprechung des Nitrosaminrot auf Warps.

Hierbei kommt das Volumen der Standflotte für konstante Stärke gar nicht in Betracht und wir wollen die Nachbesserung mit 1 l pro 1 kg Kettengarn annehmen, also $s = 1$ l setzen.

Die Rechnung ergibt dann folgendes:

$$c_0 = 12{,}5,\ n_4 = 17{,}5,\ s = 1,\ \ n_x = c_0 + \frac{n_4}{s} = 12{,}5 + 17{,}5 = 30.$$

Ist aber $n_x = 12{,}5$, so muß die Konzentration des Bades sinken auf -6, d. h. es tritt totale Erschöpfung ein.

Es dürfte nicht ohne Interesse sein, die Erschöpfungsgrenze zu berechnen.

Für $c_n = 0$ ist allgemein: $e^{\frac{n\,.\,s}{V_2}} = \dfrac{n_x - c_0 - \frac{n_4}{s}}{n_x - \frac{n_4}{s}}$ und, wenn $\begin{cases} n_x = c_0 \\ s = 1, \end{cases}$

wird
$$e^{\frac{n}{V_2}} = \frac{-n_4}{n_x - n_4} = \frac{n_4}{n_4 - n_x} = \frac{17{,}5}{17{,}5 - 12{,}5} = 3{,}5,$$

$$\frac{n}{V_2} = \text{log. nat. } 3{,}5 = 1{,}253 \text{ und } n = 1{,}253\, V_2.$$

n hängt somit nur mehr von V_2, dem Volumen der Entwicklungbrühe, ab. Nehmen wir $V_2 = 20$ l, so wird $n = 25{,}06$ kg Garn.

Da man aber eine Diazolösung nicht so weit ausnutzen kann, rechnen wir c_{10} und c_{20} nach der Formel:

$$c_n = n_x - \frac{n_4}{s} + \left(c_0 - n_x + \frac{n_4}{s}\right) e^{-\frac{n\,.\,s}{V_2}}, \text{ bezw. hier } c_0 - n_4 + (c_0 - c_0 + n_4)\, e^{-\frac{n}{V_2}}$$

$$= 12{,}5 - 17{,}5 + \frac{17{,}5}{e^{\frac{n}{20}}} = -5 + \frac{17{,}5}{e^{\frac{n}{20}}}.$$

$$\text{Für } n = 10 \text{ ist } e^{\frac{1}{2}} = 1{,}65, \quad c_{10} = -5 + \frac{17{,}5}{1{,}65} = 5{,}60 \text{ g},$$

$$n = 20 \text{ ist } e^{1} = 2{,}72, \quad c_{20} = -5 + \frac{17{,}5}{2{,}72} = 1{,}45 \text{ g}.$$

Man kann also nicht einmal 10 kg entwickeln, wenn man nur 20 l Standflotte hat. Da die Färbung unmittelbar nach dem Entwickeln gewaschen wird — was für Azophorrot nicht günstig ist —, müssen die Unterschiede im langsameren Kuppeln bei zunehmender Verdünnung noch stärker zum Ausdruck kommen.

Die Ausgabe solcher Vorschriften, die gewissermaßen schon auf dem Papiere unbrauchbar sind, kann die Anwendung und Einführung der Produkte und Methoden nicht fördern und ist als gedankenlose Schablonenarbeit nicht geeignet, das Vertrauen der Kunden zu den Koloristen und Technikern der Fabriken zu gewinnen.

IX. Herstellung von Diazonitranilinlösungen aus diversen Diazo- und Amidokörpern.

I. Diazorot = Paranitrodiazobenzolrot.

Bald nach dem Nitrosamin brachten die Chemischen Produkten-Fabriken zu Thann und Mülhausen unter obigem Namen einen von Dr. Feer dort dargestellten neuen haltbaren Diazokörper, welcher, durch Fällen einer Diazonitranilinlösung mit naphthalinsulfosauren Salzen erhalten, als ein naphthalinsulfosaures Salz des Diazonitranilins anzusehen ist, das sehr schwer löslich ist und sich daher ausscheidet.

Darin liegt aber auch wieder eine große Schwierigkeit bei der Verwendung: In kaltem Wasser löst sich nicht genug, als für die Herstellung von Farbebädern und Druckfarben erforderlich ist, und wenn man warmes Wasser anwendet, löst sich zwar mehr, aber es beginnt schon eine partielle Zersetzung unter Bildung verharzter Massen, die, wenn sie auf die Ware gelangen, bronzige Flecke erzeugen.

Außer dem Rot war auch ein analoges Produkt aus Dianisidin als Diazoblau hergestellt worden, welches sich, entsprechend der größeren Beständigkeit der Diazoverbindung desselben, auch günstiger verhielt.

Für die Verwendung des Diazorot wurde folgendes Rezept gegeben:

Grundierung: 25 g Beta-Naphthol,
25 g Natronlauge 38° Bé. und
50 g Spezialöl FPC in
1 l Wasser.

Für die Lösung des Diazokörpers wurde empfohlen:

500 g Diazorot,
10 l Wasser und
50 g essigsaures Natron.

Die Druckfarbe sollte enthalten pro 1,5 l:

140 g Diazorot und
25 g essigsaures Natron.

Die entwickelte Färbung sollte gewaschen und dann ½ Std. geseift werden mit 5 g Seife und 1—2 g Soda pro Liter bei 50° C.

Das Produkt wurde an vielen Orten versucht, aber meist dort, wo man das Diazotieren vermeiden wollte, durch das bald darauf erschienene Azophorrot PN der Höchster Farbwerke ersetzt, weshalb diese kurze Besprechung genügen möge.

2. Diazorot von Wacker & Schmitt in Mülhausen.

Kaum war das Produkt der Thann-Mülhausener Fabrik am Markt erschienen, so brachte eine andere dortige Firma ein neues Diazorot, welches in Teigform geliefert wurde und den Vorteil einer besseren Löslichkeit haben sollte. Dies war allerdings richtig, aber der Körper hatte wieder eine andere Eigenschaft, die ihm in der Praxis bald den Namen Knallrot verschaffte: eine große Neigung zu explosionsartiger Zersetzung.

Der Zusammensetzung nach war es durch Einfließenlassen einer möglichst konzentrierten Diazolösung von Nitranilin in eine stark gekühlte, gesättigte Kochsalzlösung hergestellt, wobei sich der Diazokörper einfach aussalzt. Dieser Niederschlag wurde abgezogen oder gepreßt und in Teigform in den Handel gebracht, wobei dann bei oberflächlichem Antrocknen die Möglichkeit einer rapiden Zersetzung eintreten muß. Das Produkt ist daher bald wieder vom Markte verschwunden.

3. Diazinrot der Berliner Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation.

In einigen Druckereien wurde ein Produkt angeboten und versucht, welches die dem Dynamit zugrunde liegende Idee auf die Herstellung haltbarer Diazokörper überträgt. Dasselbe war anscheinend durch Tränken von Kieselgurmasse mit einer starken Diazolösung dargestellt.

Die Analyse einer mir zugekommenen Probe ergab:

7,6 % Nitranilin als Diazokörper,
16 „ freie Schwefelsäure neben
Natriumsulfat,
Spuren Eisen und
52 % unlöslichen Rückstand, welcher aus 9 % Wasser und organischen Substanzen und 43 % Glührückstand besteht.

Daß ein Produkt mit so viel unlöslichem Rückstand für Färbereizwecke sehr schlecht, für die Herstellung von Druckfarben überhaupt unbrauchbar ist, bedarf wohl keiner weiteren Begründung.

Die Firma scheint auch von einer offiziellen Herausgabe des Körpers nach dem Resultat der ersten Versuche abgesehen zu haben.

4. Thiaminrot von Geigy in Basel.

Unter dem Namen Thiaminrot in Teig brachte die Firma Geigy in Basel ein Produkt, welches seifechter als Nitranilin, chlor- und sodabeständiger als Alizarin sein sollte. Allerdings ist das Thiaminrot kein fertiger Diazokörper, sondern es muß erst diazotiert werden. Seine Diazolösung soll auch ohne Eis mehrere Tage lang haltbar sein. Auf gebleichtes Garn soll es nach folgendem Rezept gefärbt werden:

Grundieren mit: 2 l heißem Wasser,
1100 g Beta-Naphthol,
750 g Natronlauge 38° Bé.,
4000 ccm Türkischrotöl, lösen, mischen und stellen
auf 80 l, entsprechend 13,9 g Naphthol im Liter.

Das Garn soll darauf 2—3 Min. lang umgezogen, geschleudert, dann nochmals gebeizt und geschleudert werden, wobei man die Brühe jedesmal auffängt.

Man sieht es schon der Sorgfalt beim Grundieren an, daß es in bezug auf Egalität große Schwierigkeiten gab. Das geschleuderte Garn, welches eine Gewichtszunahme von 60 % zeigen soll, wird am rotierenden Haspel, dessen Stangen mit Eisen- oder Messingblech überzogen sein sollen, getrocknet.

Der Blechüberzug soll das Einsaugen der Beize hindern und dadurch das Auftreten von Stockstreifen verhüten; er dürfte jedoch die Wirkung haben, daß infolge von Überhitzung und Absublimieren des Naphthols wieder lichtere Streifen entstehen, wenn nicht sehr oft gewendet und sehr kühl getrocknet wird.

Die Diazolösung wird bereitet durch Mischen von

6 kg Thiamin in Teig mit
6 l Wasser und
1200 ccm Salzsäure 18° Bé. = 10,8 Molek., dazu
360 g Nitrit = 5 Molek. 95 %ig in
6 l Wasser gelöst, langsam einrühren, dann einstellen auf
24 l Diazolösung, die man von Schaum und Rückstand durch Absitzenlassen und Abschöpfen befreit.

Wie aus den Molekularmengen ersichtlich ist, haben wir auf 5 Molek. Nitrit nur 10,8 Molek. Säure, so daß in dem Thiamin die 5 Molek. Amidobase schon als Salz enthalten sein müssen. Rechnen wir die Base als Nitranilin, so entspricht dies 29 g pro Liter Diazolösung.

Das Entwicklungsbad soll bereitet werden aus:

20 l Diazolösung = $4^1/_6$ Molek. Diazokörper und 4,83 Molek. freier Säure,
55 l Wasser und
1 kg essigsaurem Natron = ca. 7,5 Molek.

Das Bad enthält im Liter ca. 0,56 Molek. Diazokörper, entsprechend 7,8 g Nitranilin, ist also relativ schwach. Man soll je 2 Pfd. Garn 1 Min. darauf umziehen, dann abwinden und nachbessern mit

500 ccm Diazolösung = ca. $^1/_{10}$ Molek.,
100 ccm Wasser und
25 g essigsaurem Natron.

Nach dem Entwickeln soll man 10 Min. lang liegen lassen, dann waschen, seifen und nochmals spülen.

Bei der angegebenen Grundierung wäre $n_4 = 6{,}6—7$ und die notwendige Nachbesserung auf Nitranilin gerechnet, 18 g im Liter, während für die gegebene Menge von 29 g der Wert von n_4 doppelt so groß sein dürfte. Aus welchem Grunde die Standflotte gar so reichlich bemessen ist, weiß ich nicht, da ich weder das Verfahren noch das Produkt irgendwo in Verwendung gefunden habe. Von einer weiteren Erörterung sehe ich daher ab.

5. Diazorot von Blösch in Moskau.

Etwa 1 Jahr nach dem Azophorrot der Höchster Farbwerke (1896) wurde den Moskauer Druckereien ein Produkt angeboten, das bei guter Löslichkeit eine noch bessere Haltbarkeit zeigte, was besonders für Druckfarben wertvoll ist, sich aber im Preise höher stellte. Es zeichnete sich durch einen hohen Gehalt an Zinntetrachlorid aus und wurde aus konzentrierten Diazonitranilinlösungen durch Zusatz von überschüssigem Doppelchlorzinn als kristallinisches Doppelsalz gefällt.

Diese Herstellungsweise bedingte nicht nur den hohen Preis, sondern erforderte auch einen sehr großen Zusatz von essigsaurem Natron, weil sonst das Zinnchlorid als Säure wirkt und ein merklich gelberes Rot liefert. Da sich bei Acetatzusatz das Zinn als Oxydhydrat ausscheiden muß, wäre der Körper für Färbebäder deshalb weniger handlich und selbst in den Druckereien scheint er bald wieder verschwunden zu sein.

Man kann es als ein Pinksalz auffassen, bei dem der Salmiak durch das Chlorid des Diazokörpers ersetzt ist. Ähnliche Doppelsalze liefert diazotiertes Amidoazobenzol mit Chlorzink (Azophorrot AB).

Die Existenz und Beständigkeit solcher Doppelsalze hat Dr. Feer schon in einem Anfang 1889 deponierten Schreiben erwähnt, später aber anscheinend nicht weiter verfolgt.

6. Nitrazol C von L. Cassella & Co.

Nachdem das Azophorrot PN der Höchster Farbwerke als Ersatz für Nitranilin und Nitrosamin in der Praxis vielfach Eingang gefunden hatte, mußte es der Firma Cassella erwünscht sein, ihren Kunden zur bequemen Ausführung des Kupplungsverfahrens von Diaminfarben ein Produkt liefern zu können, das diesen gleichfalls das jedesmalige Diazotieren kleiner Mengen Nitranilin erspart, was in Ermanglung von entsprechend genauen Wagen und Meßgefäßen in der Praxis oft sehr lästig ist, und die Firma vom Produkt der Höchster Farbwerke unabhängig macht.

Diesem Bestreben verdankte das Nitrazol seine Herausgabe, obwohl dessen Preis ein so hoher war, daß an eine Konkurrenz gegen Nitranilin, Nitrosamin und Azophorrot dort, wo es sich um den Verbrauch großer Mengen handelte, nicht gedacht werden konnte.

Der Patentvorschrift gemäß soll Nitrazol hergestellt werden, indem man zum Diazotieren des Nitranilins das in konzentrierter Schwefelsäure durch Einleiten gelöste Anhydrid der salpetrigen Säure, also N_2O_3 verwendet, welches das hierauf gleichfalls in der Schwefelsäure durch Eintragen gelöste Nitranilin in das saure Sulfat des Diazokörpers überführt. Dann soll dieser konzentrierten Lösung so viel wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt werden, daß die ganze noch übrige Schwefelsäure als saures Natriumsulfat gebunden wird und die Masse ohne weiteres Zutun kristallinisch erstarrt.

Wie man sieht, eine in der Theorie wunderbar einfach ausgedachte Methode. Bei der praktischen Durchführung zeigt sich aber, daß man

auf diesem Wege nur Körper von ca. 12 % Diazonitranilingehalt erhalten würde, so daß für die Erzeugung eines 17—18 %igen Produktes, so wie Cassella dieses in den Handel bringt (die Stärke ist offenbar dem Nitrosamin möglichst entsprechend gewählt), doch noch ein künstliches Eintrocknen der sonst nur breiartigen Masse, also eine Operation ähnlich wie beim Eindampfen des Azophorrot PN, notwendig erscheint.

Allerdings würde auch das letztere Verfahren gestatten, Gemische von Diazonitranilinsulfat mit saurem schwefelsaurem Natron im Vakuum einzudampfen, aber während das Cassellasche Nitrazol eine hellgelbe, harte, feinkörnige Masse bildet, die sich im Wasser fast rückstandslos löst, ergaben die gemachten Versuche einerseits nur gelbbraune, stark hygroskopische Produkte, die sich nicht einmal so gut lösten wie das mit Tonerdesulfat hergestellte Azophorrot PN und viel schlechter als das Nitrazol C und auch beim Färben trübere Nuancen lieferten; andererseits waren die erhaltenen Körper, wenn man sie nicht schwächer haben wollte, sehr leicht brennbar, und man fürchtete Selbstentzündung beim Versand oder Lagern, weshalb man von der Fabrikation solcher tonerdefreier Produkte bisher stets abgesehen hat.

Nachdem das Nitrazol unter den in diesem Kapitel besprochenen Diazokörpern weitaus der wichtigste und wertvollste ist und nur der bisher noch hohe Preis einer Verwendung im größeren Maße im Wege steht, es aber nicht ausgeschlossen ist, daß durch Verbesserungen in der Fabrikation eine entsprechende Verbilligung möglich wird, müssen wir uns mit der Anwendung desselben eingehender beschäftigen.

a) Analyse und Theorie der Zusammensetzung von Nitrazol C.

100 g Nitrazol C enthalten[1]):
17—17,5 g Diazonitranilin als saures Sulfat mit
12,07 g zur Hälfte gebundener Schwefelsänre und weiter
13 g freier Schwefelsäure, so daß im ganzen
25,07 g Schwefelsäure frei und an Diazokörper gebunden sind. Ferner
44,34 g Natriumsulfat als neutrales Salz gerechnet. Dasselbe könnte bei Bildung von saurem Sulfat 30,6 g Schwefelsäure binden, so daß man nicht nur die oben gefundenen 13 g, sondern auch, wenn man den Diazokörper als neutrales Sulfat annimmt, die Hälfte der 12 g Schwefelsäure als saures Natriumsulfat unterbringen könnte, da beides zusammen erst 19 g ausmacht. Ferner finden sich
0,15 g Eisenoxyd
0,1 g Zinnoxyd und
Spuren Kalk.

[1]) D. C. Schwalbe gibt das Stärken-Verhältnis zwischen Nitrosamin und Nitrazol mit 1089 : 1000 an, woraus sich bei Annahme von 17,8 % für Nitrosamin ein Nitranilingehalt von 19,4 % ergibt; ich habe bei den vorgenommenen Untersuchungen niemals so viel gefunden.

Rechnen wir auf das molekulare Verhältnis, so finden wir, daß auf 1 Molek. Nitranilin als Diazokörper zugegen sind:

1 Molek. = 2 Äquiv. Schwefelsäure als saures Sulfat und
1,08 Molek. = 2,16 Äquiv. freie Schwefelsäure.

Nach der später zu besprechenden Vorschrift soll man zum Neutralisieren pro 100 g Nitrazol zugeben:

53,6 ccm Natronlauge 20° Bé. = 8,95 g $NaOH$ und
44,67 g essigsaures Natron.

Auf ein Molekül Nitranilin umgerechnet, ergibt dies

72,7 g Ätznatron = 1,82 Molek. und
362,6 g essigsaures Natron = 2,67 Molek.

Lassen wir nun zunächst das Ätznatron auf die freie Schwefelsäure einwirken, so werden von den 2,16 Äquiv. 1,82 abgesättigt und es verbleiben nur 0,34 Äquiv. freier Schwefelsäure übrig, welche sich mit 0,34 Molek. Acetat sättigt, so daß uns 2,33 Molek. Acetat für die an den Diazokörper gebundenen 2 Äquiv. Säure bleiben, was nach erfolgter Abstumpfung und Umsetzung einen Überschuß von $^1/_3$ Molek. Acetat ergibt.

Nimmt man aber den Diazokörper als neutrales Sulfat und die ganze übrige Schwefelsäure als frei bezw. als $NaHSO_4$ an, so würde es auch schon genügen, wenn man nur 1,33 Molek. Acetat zur Umsetzung für den Diazokörper und als Überschuß zugibt und zur Abstumpfung der Säure 3,16 Molek. $NaOH$ nimmt.

Dies entspricht, auf 100 g Nitrazol gerechnet:

93,8 ccm Natronlauge 20grädig und
22,33 g essigsaurem Natron.

Will man endlich nur mit Lauge arbeiten und den Diazokörper als Sulfat verwenden, so bleibt das Acetat ganz weg. Wir werden auf diesen Fall noch zurückkommen.

Was die Haltbarkeit der Entwicklungbäder betrifft, so ist diese bei Nitrazol nach der Cassellaschen Originalvorschrift zwar etwas geringer als bei Azophorrot, aber in manchen Fällen ist die Abwesenheit der Tonerde erwünscht, z. B. beim Färben von loser Baumwolle. Während aber das Tonerdesulfat beim Azophorrot zurückdrängend und verzögernd auf das Kuppeln wirkt (so daß, um dies auszugleichen, die Entwicklungsbäder etwas stärker gehalten werden müssen, als es sonst nötig wäre) und außerdem auch das Netzen etwas erschwert, bietet dagegen die Nitrazollösung in dieser Beziehung keine Schwierigkeiten.

Bei billigerem Preise hätte daher das Nitrazol Aussicht auf große Verwendung, aber mit Rücksicht auf den Nitranilingehalt von nur 17 % dürfte es höchstens 0,90—1 M. kosten, während der Verkaufspreis anfangs 1,60 M. war und ich ihn nur ausnahmsweise unter 1,50 M. fand; 1,35, 1,30 und 1,20 M. waren die billigsten Preise, von welchen ich hörte.

Ein großer Fehler, den die Firma Cassella bei der Herausgabe des Nitrazols machte, war es auch, daß man in den Rezepten an Stelle

von Nitranilin die 4fache Menge Nitrazol vorschrieb, als ob dieses 25 %ig wäre, wie das Azophorrot. Natürlich können solche Rezepte nicht befriedigen, besonders wenn es Druckfarben sind, bei denen man den Diazokörper im Vergleich mit der Grundierung im Überschusse haben muß.

Um eine mit unseren Lösungen von 28 g Nitranilin im Liter gleichwertige Diazolösung aus Nitrazol zu erhalten, wäre folgendes Verfahren geeignet:

b) Herstellung einer Diazolösung aus Nitrazol C.

16 kg Nitrazol C werden gelöst in
50—55 l kaltem Wasser und gestellt auf
60 l saure Diazolösung A.

Das Neutralisieren kann erfolgen entweder nach der Cassellaschen Vorschrift mit Lauge und Acetat oder mit reduziertem Acetat oder unter Weglassung des letzteren nur mit der erhöhten Laugenmenge, wobei wahrscheinlich ein kleiner Boraxzusatz günstig sein dürfte; dagegen ist ein einfacher Ersatz des Acetates durch Borax voraussichtlich nicht zulässig, da derselbe doch zu alkalisch wirkt und das Borat des Diazokörpers, sofern es überhaupt entsteht, bei zunehmender Verdünnung durch hydrolytische Spaltung in freie Borsäure und zersetzliches Diazohydrat zerfallen dürfte.

Wir hätten also zum Neutralisieren einen der folgenden Ansätze zu nehmen:

	Cassella	Reduz. Acetat	Lauge allein
Natronlauge 22 grädig	7,950 l	13,80 l	13,80 l
	9,280 kg	16,28 kg	16,28 kg
Essigsaures Natron	7,150 kg	3,57 kg	—
Wasser	17,05 l	13,7 l	16,2 l
Portion B	30 l	30 l	30 l.

Zuletzt wäre noch zuzugeben: 2 kg Dextrin, gelöst in
9 l Wasser, zu
10 l Dextrinlösung,

so daß wir insgesamt 100 l Diazolösung erhalten.

Kalkulation:

16 kg Nitrazol zu 1,25 M. . . . . 20,— M.

Rechnet man reine 40 grädige Lauge zu 12,75 M. = 15 Kr. pro 100 kg, so stellt sich die 22 grädige auf 7 Heller = 6 Pf. pro Kilo und die Neutralisierbrühen kosten dann:

Natronlauge	0,56	0,98	0,98 M.
Acetat	2,86	1,43	—
Dazu noch 2 kg Dextrin	0,50	0,50	0,50 M.
Somit kosten 100 l Diazolösung	23,92	22,91	21,48 M.,

also um $^1/_3$ mehr wie bei Nitrosamin und doppelt so viel wie Nitranilin.

c) Verfahren zum Färben mit Nitrazol C auf Garn von L. Cassella & Co.

Dasselbe erschien als Zirkular No. 1840 im Juli 1897.

Die Grundierung ist dieselbe, welche damals auch (im Zirk. 1780) für Nitranilin vorgeschrieben wurde, nämlich:

900 g Beta-Naphthol,
104 g Nuanciersalz (= 53 g Naphthol),
1050 ccm Natronlauge 37° Bé.,
1500 ccm kochendes Wasser und
1250 ccm kaltes Wasser, ferner
2550 g Rizinusseife (siehe S. 72) in ca.
12 l kochendem Wasser,

gestellt auf: 55 l Lösung A, entsprechend 17,3 g Naphthol pro Liter.

Man soll ebenfalls mit 10 l Standflotte und $^3/_4$ l Nachbesserung passieren, bis die 100 Pfd. Garn durch sind, dann die Partie nochmals passieren, schleudern und in den bereits mehrfach genannten Kästen trocknen.

Die Entwicklungsbrühe soll nach folgenden Verhältnissen bereitet werden:

3360 g Nitrazol C = 588 g Nitranilin sollen unter Rühren in
12 l kaltem Wasser gelöst und dann eingestellt werden auf

43 l. Hier haben wir also abermals den Fehler, welchen ich schon beim Nitranilinrezept besprochen habe, daß die Größe der Portion mit 43 l anstatt mit 48 l angegeben ist. Die Menge wurde offenbar aus dem Nitranilinrezept entnommen, ohne daß weder das eine noch das andere vorher auch wirklich versucht worden wäre.

In einem zweiten Gefäß bereitet man zum Neutralisieren die Mischung aus:

1800 ccm Natronlauge 20grädig mit
4,2 l Wasser verdünnt auf 6 l und
1500 g essigsaures Natron, gelöst in
6 l Wasser, so daß die Portion

12 l Lösung B beträgt. Da aber das essigsaure Natron einem Volumen von 1050 ccm entspricht, kann dies auch nicht stimmen, und wenn man wirklich 12 l vom Gemisch haben will, darf man zum Lösen des Acetates nur knapp 5 l Wasser verwenden.

Wenn man auf solche Fehler auch rasch kommt, sollten die Rezepte, welche eine Fabrik herausgibt, doch etwas aufmerksamer abgefaßt und vor allem einmal wirklich probiert sein, dann ergibt sich sofort, ob alles tatsächlich stimmt. Nicht jeder Praktiker hat Zeit und Lust, in den ihm von seiten der Fabriken gegebenen Rezepten erst Fehler zu suchen und zu korrigieren, und vielfach sind die Färber auch gar nicht in der Lage, die Richtigkeit der Volumeneinstellungen zu kontrollieren, da ihnen die erforderlichen Meßgefäße fehlen.

Zum Entwickeln soll auf 4 Teile der Nitrazollösung A je 1 Teil Lösung B genommen werden, so daß man sofort bemerken muß, daß $4 \times 12 = 48$ und nicht A auf 43 l gestellt sein kann.

Die Standflotte besteht demnach aus:

5 l Wasser,
6,4 l Nitrazollösung A und
1,6 l Lösung B,

13 l Standflotte.

Man soll das Garn zweipfündig darin 2mal je ca. $^1/_4$ Min. passieren, jedesmal abwinden und nachbessern mit je 800 ccm Lösung A und
200 ccm Lösung B

zusammen also: 1 l fertiger Diazolösung, bis die 100 Pfd. durch sind, was ca. $1^3/_4$ Std. dauert; hierauf soll man erst kalt, dann warm (60° C.) und nochmals kalt auf der Wanne spülen, dann seifen mit 2 % Seife und wieder spülen.

Was die Arbeitsweise betrifft, so ist auch hier zu bemerken, daß man mit nur 13 l Flotte nicht ordentlich passieren kann; ferner ist es für die Egalität der Partie nicht günstig, wenn man den Anfang der Partie nach ca. 2 Std., das Ende aber sofort nach dem Entwickeln wäscht, weil hierdurch der Anfang viel satter wird als das Ende, selbst wenn die Flotte nicht in der Stärke zurückgehen würde, und endlich wird es niemanden einfallen, das bereits warm gespülte Garn nochmals auf kaltes Wasser zu stellen, bevor man es seift.

Besser wäre es entschieden, zuerst zwei kalte Spülbäder zu geben, dann ein warmes und von diesem direkt auf die Seife zu gehen. Dies sind aber alles Kleinigkeiten, welche ich hier nur erwähne, um zu zeigen, daß auch vom Standpunkte einer rein praktischen Überlegung daran manches auszusetzen ist. Die Hauptsache ist die Untersuchung der Konzentrationsverhältnisse des Entwicklungsbades.

Wie wir gesehen haben, entspricht der Nitranilingehalt der Diazolösung 588 g, und da wir natürlich das richtig gestellte Volumen für A mit 48 l rechnen müssen, so enthält die Mischung A + B in 60 l 588 g oder im Liter 9,8 g Nitranilin, wonach in der Standflotte 78,4 g in 13 l oder 6 g im Liter sind.

Der angegebenen Stärke der Grundierung entspricht je nach dem Schleudern auf 50 bis 55 % ein Wert des n_1 von 8,3 bis 9,1, so daß wir als Mittel 8,8 oder 8,9 (für 53,5 %) annehmen können.

Im Vergleich mit der entsprechenden Vorschrift für Nitranilin (Zirk. 1780), wo wir für Standflotte und Nachbesserung die Mengen 8,6 und 14 hatten, und erstere beim Passieren von 50 Pfd. auf ca. 6 g sank, fangen wir hier mit nur 6 g an und haben in der Nachbesserung kaum 10 g. Es läßt sich daher schon ohne Rechnung voraussagen, daß das Rezept unbrauchbar sein wird. Versuchen wir zunächst, was uns die einfache Nachbesserungsformel sagt:

$n_x = 6 + 8{,}2 = 14{,}2$ statt nur 9,8 und lim. $n_0 = 9{,}8 - 8{,}2 = 1{,}6$ als Grenzwert.

Das Bad sinkt also fast auf $^1/_4$ der anfänglichen Stärke, und wir müssen, um ein Urteil zu bekommen, wieweit es unter Umständen brauchbar sein könnte, die allgemeine Formel anwenden:

$$c_n = 6 \,.\, \varphi^n + \frac{1}{1}(9{,}8 - 8{,}2)(1 - \varphi^n) \doteq 1{,}6 + 4{,}4\,\varphi^n, \quad \text{wobei } \varphi = \frac{12}{13} = 0{,}9231,$$

		$c_0 = 6{,}0$ g.
log. $\varphi = 0{,}965238 - 1$	$\varphi = 0{,}9231$	$c_1 = 5{,}7$ „
„ $\varphi^5 = 0{,}826190 - 1$	$\varphi^5 = 0{,}6700$	$c_5 = 4{,}6$ „
„ $\varphi^{10} = 0{,}652380 - 1$	$\varphi^{10} = 0{,}4506$	$c_{10} = 3{,}6$ „
„ $\varphi^{15} = 0{,}478570 - 1$	$\varphi^{15} = 0{,}3010$	$c_{15} = 2{,}9$ „
„ $\varphi^{20} = 0{,}304760 - 1$	$\varphi^{20} = 0{,}2017$	$c_{20} = 2{,}5$ „
„ $\varphi^{25} = 0{,}130950 - 1$	$\varphi^{25} = 0{,}1352$	$c_{25} = 2{,}2$ „
„ $\varphi^{50} = 0{,}826190 - 2$	$\varphi^{50} = 0{,}0670$	$c_{50} = 1{,}9$ „

Das Bad ist demnach nicht weit über 5 kg Garn brauchbar; c_{10} ist schon zu klein.

Wollte man sich mit Dextrin helfen, so müßte man ca. 45 g pro Liter in der Standflotte und ca. 150 g pro Liter in der Nachbesserung haben, um die nötige Höhe zu erreichen.

Die Resultate, welche mir in vielen Färbereien, wo Techniker der Firma Cassella Versuche mit Nitrazol auf Garn gemacht hatten, gezeigt wurden, stimmten auch mit dem Urteile vollständig überein, das ich mir auf Grund der Rechnung gebildet hatte; das erste Kilo war ein meist auch nicht sehr egales Rot, dann kam eine Schattierung von 4—5 Kilo, die durch Ziegelrot in Orange und Lachsfarbe überging, und auf den letzten Strähnen davon gab es schon Stellen, die fast gar keine Färbung mehr hatten.

Auf diese Weise ging es also entschieden nicht und es verflossen ca. 2 Jahre, daß ich von weiteren Bemühungen, mit Nitrazol auf Garn zu färben, nichts sah und hörte.

Endlich im Jahre 1899 erschien im Zirkular 2069 vom November 1899 ein

d) Verbessertes Verfahren für Nitranilinrot mit Nitranilin und Nitrazol C,

welches wir im Kapitel über Nitranilin No. 19, S. 181 bereits eingehend besprochen haben, so daß ich bezüglich der Grundierung und Arbeitsweise auf das dort Gesagte verweisen und mich hier nur auf die Bemerkungen über Verwendung von Nitrazol beschränken kann.

Der Vorschlag, anfangs mit Nitrazol zu arbeiten, wäre sehr praktisch und zweckmäßig, wenn die Ansätze mit Nitrazol nicht wieder, wahrscheinlich um eine billigere Kalkulation auf dem Papiere zu haben, schwächer eingestellt wären, was dem Anfänger das Arbeiten doch gewiß nicht erleichtern kann. Man soll

7 kg Nitrazol = ca. 1200 g Nitranilin anrühren mit
30 l kaltem Wasser, die Lösung 30—40 Min. stehen lassen und durch ein Haarsieb laufen lassen, dann einstellen auf
35 l Lösung A.

Zum Neutralisieren werden zweierlei Ansätze empfohlen, je nach Nuance.

Für Gelbstich: 2400 ccm Natronlauge 40° Bé. oder 6 l 22 grädige verdünnt auf
15 l.

Nach meinen oben auf Grund der Analysen berechneten Verhältnissen sollten auf 7 kg Nitrazol 6,015 l Lauge 22 grädig = 3,16 Molek. $NaOH$ auf 1 Molek. Nitranilin genommen werden, was damit gut übereinstimmt, indem 6 l einer Menge von 3,09 Molek. $NaOH$ entspricht.

Für ein blaustichigeres Rot wird empfohlen, eine Mischung von Acetat und Lauge zu benutzen.

2200 ccm Natronlauge 40° Bé. oder 5500 ccm 22 grädig mit
5300 ccm bezw. 2000 ccm Wasser verdünnt auf
7,5 l, dazu die Lösung von
1500 g essigsaurem Natron in
7,5 l Wasser (muß heißen 6,5 l), so daß das Gesamtvolumen wieder
15 l Lösung B ergibt.

Rechnet man hier die Molekularverhältnisse nach, so entspricht dies auf 1 Molek. Nitranilin bezogen:

2,83 Molek. Ätznatron und
1,26 Molek. Acetat, zusammen

4,09 Molek.

Die Laugenmenge ist im Vergleich mit der Vorschrift des ersten Zirkulars (1780) genau um 1 Molek. größer, während die Differenz auf 3,09 Molek. durch den Überschuß von 0,26 Molek. Acetat gedeckt wird, wobei sich noch 1 Molek. Acetat für die Umsetzung des Diazokörpers erübrigt. Cassella geht also hier noch weiter an die Grenze, als ich es auf Grund seiner ersten Vorschrift versuchte.

Wollten wir unseren Ansatz von 16 kg Nitrazol (siehe oben unter b) in derselben Weise abstumpfen, so hätten wir hierfür zu nehmen:

12,57 l = 14,833 kg Natronlauge von 22° Bé.,
3430 g essigsaures Natron,
15 l Wasser, zusammen

30 l Lösung B im Werte von $0{,}89 + 1{,}37 = 2{,}26$ M., wobei dann die fertige Diazolösung sich auf $20 + 2{,}26 + 0{,}50 = 22{,}76$ M. stellt.

Eine wesentliche Verbilligung tritt hierdurch also nicht ein.

Der Terrinen-Ansatz besteht wieder aus: 12 l Wasser,
8,4 l Lösung A und
3,6 l Lösung B

24 l Standflotte, während die Nachbesserung pro 2 Pfd. mit je 525 ccm A + 225 ccm B, zusammen also 750 ccm fertiger Diazolösung vorgenommen wird.

Die beim Nitranilin-Verfahren gegebene Vorschrift des Dextrinzusatzes zur Lösung A und in die Terrine gilt auch für Nitrazol.

Kritik: Die gemischte Diazolösung A + B enthält 1200 g Nitranilin in 50 l oder 24 g pro Liter. Die Standflotte ist halb so stark, hat also 12 g im Liter.

Die Grundierungen enthielten, wie wir gesehen haben, 20 bezw. 21,2 g Naphthol im Liter, was je nach dem Schleudern

bei 50 % für $n_1 = 9{,}6$—10 und bei 60 % für $n_1 = 11{,}5$—12 ergibt.

$V_2 = 24$, $s = 0{,}75$ l, so daß wir nun mit Hilfe der einfachen Nachbesserungsformel für die beiden Grenzwerte $n_1 = 10$ und $n_1 = 12$ das nötige n_x oder für den gegebenen Wert $n_x = 24$ den Minimalwert des n_6 rechnen können:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)}\ n_x = 12 + \frac{10}{0{,}75} - \frac{10}{24} = 12 + 13{,}3 - 0{,}4 = 24{,}9 \\ \text{b)}\ n = 12 + \frac{12}{0{,}75} - \frac{12}{24} = 12 + 16 - 0{,}5 = 27{,}5 \end{array}\right\} \text{ statt } 24.$$

Rechnen wir nun den Grenzwert für n_6:

a) $n_6 = 24 - 12{,}9 = 11$, b) $n_6 = 24 - 15{,}5 = 8{,}5$

Da für diese Farbtiefe das Produkt aus Dextrin und Nitranilin 275 ist, so erfordert die Terrine 23 g Dextrin im Liter, während wir 22,4 g haben. Der Endstärke 11 g würden 25 g Dextrin entsprechen, während unsere Nachbesserung 24 g im Liter enthält.

Bei gutem Schleudern ist also die Brühe für beliebige Mengen brauchbar. Dagegen würde einer Konzentration von 8,5 g eine Dextrinmenge von 32,3 g pro Liter Nachbesserung entsprechen, d. h. bei schwach geschleuderter Grundierung wäre die Dextrinmenge in der Diazolösung um $^1/_3$ zu erhöhen (auf

1600 g), wobei dann in die Terrine separat nur 155 g Dextrin zuzugeben wären, um eine Anfangsstärke von 22,5 g zu haben. Mit dieser Korrektur ist die Brühe dann auch bei einem Schleudern auf nur 60 % beliebig lange brauchbar.

Damit war das Verfahren also endlich praktisch anwendbar geworden. —

In einer Fabrik, wo ein Techniker der Firma Cassella Nitrazol zum Versuch färbte, wurde die Grundierung nach Vorschrift des Zirkulars 2069 bereitet, wie dieselbe im Kapitel Nitranilin (No. 19) zu finden ist.

Die Entwicklungsbrühen bereitete er jedoch etwas abweichend von den dort für Nitrazol angegebenen Verhältnissen:

7 kg Nitrazol wurden gelöst mit
25 l Wasser und versetzt mit
3 l Dextrinlösung 1 : 2 = 1200 g Dextrin auf
30 l Lösung A.

Die Laugenmenge für Gelbstich nahm er jedoch um 1/16 kleiner, nämlich:
2250 ccm Lauge 40° Bé. = 5,68 l 22grädig auf
20 l Lösung B.

Ebenso reduzierte er bei Blaustich um 1/44 und nahm nur
2150 ccm Natronlauge 40° Bé. und
1500 g essigsaures Natron auf
20 l Lösung B.

Die Mischung von A + B repräsentiert also 50 l Diazolösung mit ca. 1200 g Nitranilin = 24 g im Liter, wobei der Dextringehalt ebenfalls 24 g ist.

Die Terrinenflotte bestand aus:

12 l Wasser,
7,2 l Lösung A und
4,8 l Lösung B, sowie noch
1 l Dextrinlösung 1 : 2 = 400 g Dextrin,
25 l mit 11,5 g Nitranilin und 27,5 g Dextrin im Liter.

Die jedesmalige Nachbesserung bestand aus 450 ccm A + 300 ccm B, zusammen 3/4 l Diazolösung.

In bezug auf die Konzentrationsverhältnisse haben wir im Vergleich mit den bei Besprechung des Zirkulars 2069 gewonnenen Resultaten nur das Flottenvolumen um 1 l größer und demgemäß die Anfangsstärke um 0,5 g niedriger, so daß auch die Nachbesserungen entsprechend kleiner werden und nur 24,5 bezw. 27 zu sein brauchten.

Beim scharfen Schleudern ist der Grenzwert des Bades 11, so daß man es als konstant ansehen kann; im zweiten Falle sinkt die Stärke bis 8,5 g. Der Anfangsstärke entspricht eine Dextrinmenge von 24 g, während wir sogar 27,5 finden; dieselbe sinkt allmählich auf 24 herab, wogegen sie bei schwach geschleudertem Garn entsprechend der abnehmenden Konzentration des Bades auf 32,5 g im Liter steigen sollte.

Wir sehen hier wieder das Beispiel eines Überschusses am unrichtigen Ort. Jedenfalls aber war das Verfahren in dieser Form bis auf den zu hohen Preis des Nitrazols doch schon anwendbar.

In dem ebenfalls schon erwähnten Buche über Baumwollfärberei vom Jahre 1902 wird auch beim Nitrazol die Lösung A auf 42 l und B auf

18 l gestellt, so daß wir ein Gesamtvolumen von 60 l und demgemäß einen Nitranilingehalt von nur 20 g pro Liter haben.

Leider sind die unrichtigen Wassermengen beim Lösen des essigsauren Natrons auch unverbessert im Buche angeführt.

Der Terrinen-Ansatz besteht dann aus:

12 l Wasser,
10 l Lösung A = 200 g Nitranilin und
4,33 l Lösung B,

26,33 l Standflotte mit 7,6 g Nitranilin pro Liter.

Die Nachbesserung besteht aus 630 ccm A + 270 ccm B = 0,9 l Diazolösung. Die sonstige Arbeitsweise stimmt mit der im Zirkular 2069 gegebenen überein.

In bezug auf die Konzentrationsverhältnisse weist auch dieses Rezept, sowie das für Nitranilin (S. 185) im Vergleich mit dem Zirkular 2069 eine Verschlechterung auf, indem die Anfangsstärke noch kleiner gemacht wurde, während die Nachbesserung reichlich gehalten ist.

Nehmen wir für n_1 die beiden Werte für 50—60 % Schleudern (entsprechend der S. 185 angegebenen Einstellung der Grundierung) mit 8,1 und 9,8 an, so wären die erforderlichen Nachbesserungen n_T = 16,3 bezw. 18,1 g, so daß bei der gegebenen Stärke von n_x = 20 die Konzentration des Bades steigen muß, wobei die Grenzwerte für n_0 = 11,3 bezw. 9,5 sind.

Der Anfangsstärke von 7,6 g entspricht bei der schwachen Grundierung eine Dextrinmenge von 34—35 g im Liter, welche dann auf 23 bezw. 27 sinken kann. Man würde daher die Dextrinmenge pro Liter Nachbesserung mit 27 g nehmen, was für die Portion A ca. 1650 g beträgt, und der Terrine separat noch 500 g zusetzen.

Wie man sieht, kann man bei Mangel an einer gleichzeitigen Kontrolle durch die Rechnung beim beabsichtigten Verbessern eines Verfahrens auch schon über das Ziel schießen und Änderungen vornehmen, die wohl die früheren Fehler beheben, aber dafür solche in entgegengesetztem Sinne bedingen.

Damit können wir das Nitrazol abschließen und uns einer anderen Aufgabe zuwenden.

7. Mischungen von Diazokörpern.

Nachdem wir einerseits im Nitrosamin das Natronsalz eines Diazokörpers kennen lernten, andererseits aber im Nitrazol C und Azophorrot PN saure Sulfate solcher Diazokörper haben, schien es mir sehr naheliegend, dieselben in solchen Verhältnissen zu mischen, daß das Alkali des Nitrosamins durch die überschüssige Säure des Nitrazol oder Azophorrot gerade abgesättigt wird, wodurch ich dann die Kosten einer besonderen Neutralisation erspare und auf die allereinfachste Weise eine sofort brauchbare Diazolösung erhalte.

Daß die Farbenfabriken für solche Mischungen wenig Sympathie haben würden, lag ebenfalls nahe, da jeder das Geschäft lieber allein macht als wie geteilt, aber vom Standpunkte der Abnehmer scheint mir dies die einfachste und beste Arbeitsweise, welche man sich wünschen kann.

a) Diazolösungen durch Mischung von Nitrosamin mit Nitrazol C.

Aus den beim „Umgekehrten Verfahren für Nitrosamin“ (S. 222) erörterten Gründen wird es zweckmäßiger sein, das verdünnte Nitrosamin in die saure Nitrazollösung laufen zu lassen, wobei sich neutrales Natriumsulfat bildet, während der Diazokörper schließlich als normales Sulfat bleibt, das man dann durch Zusatz von Acetat umsetzen oder durch einen geringen Boraxzusatz noch etwas weiter abstumpfen kann.

Die gegenseitigen Mengenverhältnisse ergeben sich aus den Analysen der beiden Produkte.

In 100 g Nitrazol haben wir:

17 g Nitranilin mit
6,035 g Schwefelsäure als neutrales Salz und
19,035 g freie Schwefelsäure, welche zur Neutralisation
15,54 g Ätznatron braucht.

100 g Nitrosamin enthalten 6,536 g Ätznatron und außerdem noch 18 % Diazo-Nitranilin, welches als Base 5,2 g Ätnatron ersetzt, so daß wir als gesamte Alkalität 11,736 g $NaOH$ rechnen können.

Wir brauchen daher zum Neutralisieren von 19,035 g Schwefelsäure 132,5 g Nitrosamin, die einen Nitranilingehalt von 23,85 g haben, so daß unsere Mischung von 100 g Nitrazol und 132,5 g Nitrosamin $17 + 23,85 = 40,85$ g Nitranilin enthält, was uns 1500 ccm einer Lösung mit 27,23 g Nitranilin im Liter ergibt.

Daneben hat sich Glaubersalz gebildet, das weiter nicht reagiert. Um ganz sicher zu gehen, daß man beim Mischen der beiden Körper keinen Nitrosaminüberschuß hineinbringt, kann man dessen Menge etwas reduzieren und den letzten Säurerest durch Zusatz von etwas Borax oder einen kleinen Überschuß an Acetat beseitigen.

Auf Grund der ermittelten Verhältnisse ergibt sich folgender Ansatz:

6670 g Nitrazol C (à 1,25 M.) in — 8,34 M.
40 l Wasser lösen und dazu einrühren die Mischung von
8830 g Nitrosamin (à 0,90 M.) und — 7,95 M.
40 l Wasser, gut durchrühren, klären lassen, abziehen resp. filtrieren und den Rückstand, wenn nötig, am Filter mit etwas Wasser nachwaschen, dann einstellen auf

90 l Lösung A, enthaltend Diazo-Nitranilinsulfat im Werte von 16,29 M.

Diese Lösung kann man entweder nur verdicken, oder man gibt noch 3 kg essigsaures Natron zu, was für die in der Lösung enthaltene Menge Diazokörper zur vollständigen Umsetzung ausreicht und noch einen 10 %igen Überschuß ergibt. Wir haben also zweierlei Ansätze:

			Preis
Dextrin	2 kg	2 kg	0,50 M.
Wasser	9 l	7 l	—
Essigsaures Natron	—	3 kg	1,20 M.
Portion	10 l	10 l	
Wert	0,50 M.	1,70 M.	

Somit kosten die 100 l gemischter fertiger Diazolösung 16,80—18 M. Die Lösung stellt sich also billiger, als wenn man mit Nitrazol allein arbeiten würde, und kommt nicht viel höher wie die Lösungen aus Nitrosamin.

Wenn der Nitrazolpreis unter 1 M. sinkt, würde dieses Verfahren geeignet sein, alle anderen Herstellungsmethoden aus der Praxis zu verdrängen, da die einfache Manipulation ja auch zu berücksichtigen ist.

Außerdem hat man eine Lösung, die keine Tonerdesalze enthält und daher gut netzt und rasch kuppelt, was eine Steigerung der Produktion gestattet und in besonderen Fällen, z. B. beim Färben von gescherten Ketten oder Kardenbändern, die höheren Kosten ausgleichen kann. Bei einem Preise von 1,60 oder 1,50 ist allerdings nicht daran zu denken und auch zu 1,25 dürfte man nur ausnahmsweise davon Gebrauch zu machen imstande sein.

b) Diazolösungen durch Mischung von Nitrosamin mit Azophorrot.

Auch hier ist wieder Azophorrot der saure Körper, welcher Alkali braucht, und dieses bietet ihm das Nitrosamin. Die Mengenverhältnisse ergeben sich auf Grund folgender Überlegung.

Wie wir bereits gesehen haben, enthalten 100 g Nitrosamin 6,536 g $NaOH$, wozu wir nochmals 5,2 g als die dem Diazokörper äquivalente Menge addieren müssen, so daß wir 11,74 g Ätznatron annehmen können.

Andererseits brauchen 56 g Azophorrot zum Abstumpfen 25 ccm Lauge von 22° Bé. = 4,5 g $NaOH$, entsprechend 39 g Nitrosamin, woraus sich ergibt, daß wir auf je 56 g Azophorrot rund ca. 40 g Nitrosamin brauchen.

56 g Azophor enthalten theoretisch 14 g, tatsächlich ca. 13,4 g Nitranilin; dazu kommen aus den 40 g Nitrosamin 7,2 g, so daß die Mischung ca. 20,6 g enthält. Daraus finden wir für einen Ansatz von 100 l:

7,5 kg Azophor enthalten 1875 bezw. 1800 g Nitranilin und
5,333 kg Nitrosamin (18 %ig) = 960 g Nitranilin,
somit zusammen auf 100 l Lösung 2760 g Nitranilin = 20 Molek.

Die Arbeitsweise wäre folgende:

7,5 kg Azophorrot werden mit
40—50 l kaltem Wasser in dem bei Azophor beschriebenen Klärfaß gelöst; dann rührt man den vorher in einem anderen Gefäß bereiteten Ansatz aus
5,333 kg Nitrosamin und
30 l Wasser langsam hinein, läßt hierauf ca. 1—2 Std. klären und zieht die klare Lösung durch den Hahn in ein anderes Gefäß ab, während der Rückstand nochmals mit
7 l kaltem Wasser gewaschen und schließlich filtriert wird. Man erhält
80—90 l Diazolösung, zu der man nur noch

2 kg Dextrin, gelöst in
9 l Wasser, zu

10 l Dextrinlösung zuzugeben braucht, um 100 l fertige Diazolösung zu haben, welche im Vergleich mit einer reinen Azophorlösung weniger Tonerde hat und daher rascher kuppelt, außerdem aber durch die ersparte Lauge noch billiger zu stehen kommt.

Nachdem, wie ich schon bei anderer Gelegenheit bemerkte, ein Zusatz von Borax speziell bei Azophorrot sehr günstig wirkt, können wir auch hier davon Gebrauch machen, und würden auf das angewendete Quantum Azophor 670—750 g Borax zu nehmen haben, die man am besten der geklärten Lösung zugibt, indem man anfangs das Azophorrot nur in 40 l Wasser löst und die ersparten 10 l benutzt, um den Borax in 9,7 l Wasser zu lösen, worauf man diese Lösung langsam einrührt.

Zuletzt gibt man die Dextrinlösung zu. Eine Mischung von Dextrin und Borax wäre höchstens bei frisch bereiteten kalten Lösungen, die sofort verwendet werden, zulässig, da sich beim Stehen unter Bräunung und karamelartigem Geruch Substanzen bilden, welche auf die Diazokörper zersetzend wirken. Die Kosten betragen:

7,5 kg Azophorrot zu 1,25 M. gerechnet	9,38 M.
5,333 kg Nitrosamin zu 0,90 M.	4,80 „
2 kg Dextrin zu 0,25 M.	0,50 „
(Zweckmäßig 750 g Borax pro Kilo 0,40 M. .	0,30)
Somit kosten die 100 l Brühe	14,68—14,98 M.

Die Kosten für diese Lösung sind fast die gleichen wie bei Nitrosamin mit Schwefelsäure oder als Azophor-Ersatz, aber billiger als die anderen aus Nitrosamin erhaltenen Lösungen.

Sie hätte ebenfalls den Vorzug eines sehr einfachen und billigen Arbeitens, da man außer den beiden Produkten weder eine Säure, noch Lauge oder Acetat braucht. Da man die fertige neutrale Lösung abzieht bezw. filtriert, erhält man klare und reine Flotten, die in bezug auf Haltbarkeit den reinen Azophorlösungen kaum nachstehen dürften, da sie immer noch genügend viel Tonerdesalze enthalten.

Andererseits wird sie aber wieder rascher kuppeln und leichter netzen wie eine reine Azophorlösung.

Vielleicht wird es der Farbenindustrie noch gelingen, die Diazokörper direkt aus der beim Verseifen des Nitro-Acet-Anilides erhaltenen stark schwefelsauren Lösung ohne vorherige Isolierung des Nitranilins zu gewinnen, wodurch sich dann sowohl Nitrosamin als auch Nitrazol oder Azophorrot wesentlich billiger stellen würden und die Kombinationsmethoden sogar gegen die aus reinem Nitranilin durch Diazotieren selbst bereiteteten Lösungen im Preise konkurrieren könnten. Da sich solche Fortschritte gerade in den letzten Jahren oft gefunden haben, ist auch hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen.

8. Versuche zur Herstellung haltbarer Diazolösungen von Dr. G. Ullmann.

Herr Dr. G. Ullmann, welcher gegen Ende der 90er Jahre als Chemiker der Rotkosteletzer und Erlacher Spinnerei- und Weberei-Aktien-Gesellschaft speziell in der Rotkosteletzer Fabrik, wo ich bereits im Jahre 1896 die Azophorrot-Färberei auf Garn eingeführt hatte, tätig war, stellte sich die Aufgabe, aus Nitranilin Diazolösungen zu bereiten, die an Haltbarkeit den aus Azophorrot erhaltenen möglichst nahe kommen und sich billiger kalkulieren sollten.

Die Resultate seiner Arbeiten hatte er in einem Depositum, das in der Chemiker-Zeitung vom 8. Novbr. 1899 unter Journal-No. 129 registriert ist, niedergelegt und mir später privatim dessen Inhalt mitgeteilt. Nachdem er bei seinen Arbeiten zu Ergebnissen gelangte, die heute auf Grund der Fortschritte im Gebiete der physikalischen Chemie zu interessanten Folgerungen führen, hielt ich es für nützlich, den Inhalt seines Depositums hier mit seiner Zustimmung zu veröffentlichen. Das Depositum lautet:

„Ich schütze mir durch dieses Depositum das Anrecht auf die Priorität für die unten im Prinzip angegebenen Methoden zur Haltbarmachung von Diazoverbindungen, deren Lösungen färberisch oder sonst irgendwie technisch verwendet werden.

Die Verfahren sind speziell am Beispiel des Diazo-Paranitranilins durchgeführt und auch vorzugsweise für dieses, sowie Körper der gleichen Gruppe geltend, welche mit Naphtholen, Aminen oder Phenolen, die auf der Faser befestigt werden, durch Kupplung unlösliche farbige Lacke geben.

Sie sind also auf alle Diazokörper, die in Anwesenheit starker Mineralsauren haltbar, aber zum Färben unbrauchbar, in Gegenwart ganz schwacher, sei es organischer oder anorganischer Säuren, zum Beispiel der Essigsäure, zwar brauchbar, aber nicht haltbar sind, anzuwenden möglich.

Die gewöhnliche färberische Verwendung des Diazo-Paranitranilins ist die, daß man die stark mineralsaure Lösung mit essigsaurem Natron nach der Methode des Höchster Chemikers M. v. Gallois übersättigt.

Dadurch erhält man ein sehr schönes, blaustichiges Rot, doch zersetzt sich die Lösung, in welcher sich also die Mineralsäure an das Alkali unter Freimachung von Essigsäure gebunden hat, so rasch bis zur Unbrauchbarkeit, daß ein rationelles billiges Arbeiten ausgeschlossen erscheint.

Doch gelingt die Haltbarmachung, wenn man statt der freien Essigsäure andere Säuren organischer oder anorganischer Natur, so Oxalsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, höchstwahrscheinlich auch die anderen Säuren dieser Reihen, so Ameisensäure, von den anorganischen: Phosphorsäure, Chromsäure, Borsäure usw. im Färbebade hat.

Dabei ist es gleichgültig, ob man freie Säure als solche dem Bade zusetzt und dann mit Alkali die Mineralsäure zum unschädlichen Salz umwandelt oder ob man die Salzbildung der störenden Säuren durch Zugabe von Alkali- oder sonstigen Salzen der unschädlichen, also schwächeren Säuren unter Freimachung letzterer erzwingt.

Es sind alle Säuren und auch alle sauren Salze anwendbar, um die Haltbarkeit der Diazolösung herbeizuführen, die sauer genug sind, um der Zersetzung vorzubeugen, und doch nicht so stark, um die Brauchbarkeit der Lösung beeinträchtigen zu können.

Eins ist immer dabei von Nachteil, und zwar, daß z. B. das aus Diazo-Paranitranilin und Beta-Naphthol entstehende Rot bei Anwendung der am besten wirkenden Oxalsäure gelber wird, also an Lieblichkeit einbüßt, denn die erhöhte Acidität, die durch das Bewirken einer haltbaren Lösung sich nützlich erweist, beeinträchtigt den Stich ins Blaue und läßt einen gelberen Ton stärker hervortreten.

Stumpft man durch Alkali so weit ab, bis man zum Blaustich wie bei Verwendung von essigsaurem Natron kommt, dann ist die Haltbarkeit im gleichen Maße vermindert, denn es ist ein geringeres Äquivalent Säure frei als von Essigsäure. Doch läßt sich dem dadurch begegnen, daß man dem Nitranilin direkt z. B. Alpha-Naphthylamin in gewissem Quantum beimischt, welches, ohne daß man mit dem Gehalt an freier Säure heruntergehen muß, die blaue Nuance herbeiführt.[1])

Bei leicht zersetzlichen Diazokörpern oder auch sonst in allen Fällen, in denen man die Lösung sauer besser erhalten kann, ist es möglich, durch alkalischeres Beizen der Faser, als es die jetzt geltenden Vorschriften von Cassella & Höchst angeben, der Säurewirkung entgegen zu treten. Man hat eben das Alkali dann im Bade, und zwar gerade an jener Stelle, wo man es benötigt, nämlich an der Faser konzentriert.

Man kann mit der Konzentration der Lauge bis zu der Mercerisationseffekte hervorbringenden Stärke gehen, wozu man außerdem noch die Temperatur beim Beizen heruntersetzt, im gespannten Zustande trocknet und die also mit einem Alkali-Überschuß und mit Naphthol getränkte Faser in einem entsprechend stärker sauer gehaltenen Bade entwickelt."

Gleichzeitig mit diesem Depositum teilte er mir gegen Ende Februar 1900 den Gedankengang seiner Versuche mit. Er ging hierbei von der Tatsache aus, daß die Lösungen mineralsaurer Salze der Diazokörper, welche den normalen Überschuß dieser Säuren enthalten, zum Färben unbrauchbar sind, während die mit essigsaurem Natron versetzten Lösungen, die essigsaure Salze der Azokörper neben freier Essigsäure enthalten, zwar sehr gut färben, aber sich leicht zersetzen, da die Essigsäure dies nicht zu hindern vermag.

Er arbeitete nun darauf hin, jene Säuremengen zu ermitteln, welche die Rotbildung nicht hindern, die Flotten aber haltbar machen, und das hierfür geeignetste Salz zu finden.

Nachdem Blaustich des Rot und Haltbarkeit der Flotte Gegensätze sind, indem ersterer Alkali-, letztere dagegen Säurewirkung ist, betrachtet er als das Wesen der Frage die Ausmittlung „acider Äquivalente" der verschiedensten Säuren, so daß jede Säure, ob stark oder schwach, die gewünschte Wirkung, brauchbare Farbe und Haltbarkeit, hervorzubringen imstande sein müsse.

Hierbei kommt also nicht die chemische Äquivalenz in Betracht, sondern die „acide Äquivalenz", indem man anstatt einer schwachen Säure nicht die

---

[1]) Durch spätere Versuche überzeugte sich Dr. Ullmann, daß auf Garn solche Mischfarben nicht egal werden, und schränkte die Anwendung derselben auf die Herstellung von Druckfarben ein.

chemisch äquivalente Menge einer stärkeren, sondern um so viel weniger braucht, als letztere stärker ist.

Ich möchte nun gleich hier bemerken, daß in dieser Betrachtungsweise der wertvollste Teil der Arbeiten von Dr. Ullmann liegt.

Was man früher mit dem unbestimmten Ausdruck: Stärke oder Schwäche einer Säure bezeichnete, ist nach unserer heutigen Auffassung nichts anderes, wie der Grad der Ionisation, und somit eröffnet uns diese Arbeit einen Weg, den Zusammenhang zwischen der Haltbarkeit von Diazokörpern und der Ionisation der in Lösung befindlichen Säuren zu untersuchen und auch eine Erklärung für das Verhalten jener als schwach bezeichneten Säuren zu finden, deren Salze nicht ionisiert, sondern hydrolytisch gespalten sind, wie z. B. Borsäure oder Cyanwasserstoff. Zur Ermittlung der (von ihm so genannten) aciden Äquivalente ging Dr. Ullmann rein experimentell in der Weise vor, daß er bei einer sorgfältig bereiteten Diazolösung die freie Säure unter Benutzung von Methylorange als Indikator möglichst genau mit verdünnter Lauge sättigte und dann aliquote Mengen derselben mit verschiedenen Säuren und sauren Salzen versetzte, z. B.

Essigsäure (und zwar genau so viel, als sich durch Zusatz von essigsaurem Natron in der üblichen Menge zur sauren Diazolösung gebildet hätte).

Schwefelsäure,
Salzsäure,
saures schwefelsaures Natron,
Alaun,
schwefelsaure Tonerde,
Phosphorsäure.

Oxalsäure,
Milchsäure,
Zitronensäure,
Ameisensäure,
Weinsäure,

Nach je 1 Stunde Stehen wurde dann in allen Lösungen das unveränderte Diazonitranilin durch Titration bestimmt. Wo dessen Mengen gleich waren, herrschte acide Äquivalenz.

Mit Ausnahme der Ameisensäure, welche zwar im Depositum angeführt, aber noch nicht versucht war und von der ich ein günstigeres Verhalten als bei Essigsäure vermutete, ergaben die Versuche, daß alle anderen der genannten Säuren brauchbarer sind. Nachdem die Ameisensäure eine stärkere Säure ist als die Essigsäure, kann der Grund des ungünstigeren Verhaltens nur darin zu suchen sein, daß die freie Ameisensäure als Reduktionsmittel auf den Diazokörper einwirkt. Es dürfte daher die Rhodanwasserstoffsäure auch störende Nebenwirkungen zeigen.

Kieselflußsäure, die man auch noch in Betracht ziehen könnte, wurde meines Wissens nicht versucht.

Am besten fand Dr. Ullmann die Oxalsäure bezw. das Kaliumoxalat zur Umsetzung, doch zieht er aus Gründen der Billigkeit vorheriges Neutralisieren der Säure und Zusatz freier Oxalsäure vor. Je größer der zugesetzte Überschuß derselben, um so besser ist die Haltbarkeit, aber auch der Gelbstich des erzielten Rot.

Milchsäure, Weinsäure und Zitronensäure waren damals technisch zu entsprechenden Preisen nicht zugänglich, Borate erwiesen sich als zu alkalisch, ebenso tertiäre und sekundäre Natriumphosphate, primäre Phosphate und freie Phosphorsäure dagegen wieder als brauchbar. Die genannten sauren Salze

sind bei Nitrazol und Azophorrot bereits in Anwendung und ergeben selbstverständlich auch ohne Eindampfen der Lösungen eine gute Haltbarkeit.

Ferner machte Dr. Ullmann die Beobachtung, daß sich beim Kochen einer salzsauren Nitranilinlösung braunschwarze Klümpchen abschieden, nach deren Entfernung sich das Filtrat ohne weitere Ausscheidung einkochen lies. Wenn er das so behandelte Nitranilin hierauf diazotierte, erhielt er bei sonst gleichen Verhältnissen Lösungen von wesentlich besserer Haltbarkeit. Es würde dies schließen lassen, daß im Nitranilin, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, Verunreinigungen enthalten waren, die als solche, oder durch das Diazotieren verändert, die Zersetzung des Diazokörpers einleiteten und beschleunigten, so daß er haltbarere Lösungen erzielte, wenn diese Substanzen vorher abgeschieden wurden.

Nach meiner Ansicht liegt der Grund für die Erscheinung, daß eine Druckfarbe, die man aus einer mit der entsprechenden Menge Tonerdesulfat versetzten, frisch bereiteten Diazolösung hergestellt hat, rascher schaumig wird (was ein Zeichen der unter Gasentwicklung verlaufenden Zersetzung ist), wie eine aus Azophorrotlösung bereitete, im übrigen ganz gleiche Farbe, auch nur darin, daß beim Eindampfen diese als zersetzende Fermente oder Katalysatoren wirkenden Substanzen zerstört und unschädlich gemacht werden. (Nach neueren Arbeiten von Dr. C. Schwalbe wäre der Grund für diese Erscheinung in der beim Eindampfen stattfindenden Beseitigung des zersetzend wirkenden Gehaltes an salpetriger Säure zu suchen.)

Dr. Ullmann erhielt eine sehr gut haltbare Diazolösung nach folgendem Verfahren:

23 g Nitranilin in Pulver mit
60 ccm heißem Wasser und
75 ccm Salzsäure 16° Bé. gelöst, gekühlt mit
400 ccm kaltem Wasser, diazotiert mit
12,5 g Nitrit, gelöst in
100 ccm Wasser, dann je nach der gewünschten Nuance versetzt mit
50—35 g schwefelsaurer Tonerde und zuletzt mit
35 g essigsaurem Natron in
100 ccm Wasser, so daß das Diazo-Nitranilinchlorid in Acetat umgesetzt werden kann, weil eine Abstumpfung mit Lauge ein trüberes Rot lieferte. Will man in der Acidität im Entwicklungsbade weiter gehen, so wird das Rot gelber; doch kann man in dem Falle die Beize stärker alkalisch halten, wodurch man dann das bläuende Alkali in der Faser konzentriert hat.

Nun zeigte sich aber beim Entwickeln in 2 gleich aciden Lösungen, die sich also beim Stehen gleich gut gehalten hatten, die Erscheinung, daß die Flotte mit einer größeren Menge schwacher Säure länger brauchbar bleibt, während die mit wenig starker Säure sich bald in der Terrine zersetzt.

Dies erklärt sich leicht dadurch, daß beim Entwickeln alkalisch gebeizter Garne die freie Säure rasch vom Alkali der Grundierung gesättigt wird. Bei schwachen Säuren ist ein größerer Vorrat an chemischen Äquivalenten vorhanden, der länger anhält.

Um nun bei Anwendung starker Säuren die verschwindende Menge derselben wenigstens teilweise zu ersetzen, machte Dr. Ullmann folgenden Vorschlag:

Man soll zur Bereitung der Beizenlösung das Minimum Alkali nehmen, welches zum Lösen des Naphthols genügt, und anstatt eines Alkali-Überschusses basische Salze zugeben oder aber die mit der gewöhnlichen Alkalimenge hergestellte Beize mit neutralen Salzen mischen, welche mit dem darin enthaltenen Alkali auf der Faser basische Salze zu bilden vermögen. Dann wird beim Entwickeln die Abstumpfung gleichzeitig sich zu einem Freimachen der Stammsäure dieser Salze gestalten und dadurch die freie Säure des Entwicklungsbades, die sonst, ohne Ersatz zu haben, durch das Neutralisieren der Beize zum Schaden der Haltbarkeit verschwindet, teilweise ersetzen. Hierdurch soll das Abstumpfen des Entwicklungsbades verzögert werden.

Als ein weiteres Mittel zur Verminderung des Alkaligehaltes in der Grundierung bezw. auf der Faser zieht Dr. Ullmann auch die Verwendung von Ammoniak-Rotöl, das beim Trocknen sein Ammoniak abgibt, in Betracht.

Wenn auch die entwickelten Theorien eine praktische Anwendung noch nicht gefunden haben, so ist doch der darin zunächst experimentell gefundene Zusammenhang zwischen dem Einfluß verschiedener Säuren auf die größere oder geringere Haltbarkeit und der Stärke dieser Säuren, die wir heute, als vom Grade der elektrolytischen Dissociation abhängig, genau präzisieren können, sehr interessant und geeignet, die Basis für eine weitere Untersuchung dieses für die Industrie wichtigen Problems zu bilden.

X. Die Fertigstellung der Färbungen. Verschiedene Nachbehandlungen.

I. Übersicht der gebräuchlichsten Nachbehandlungsmethoden für Azofarben.

Obwohl wir bereits bei der Besprechung der einzelnen Rezepte auch schon die Nachbehandlungen kurz erwähnt haben, erscheint es doch zweckmäßig, die in der Praxis bewährten Methoden einer ausführlichen Erörterung zu unterziehen.

Nachdem die entwickelten Garne, vor direktem Sonnenlicht und strahlender Wärme geschützt, 1—2 Std. gelegen haben — länger soll man sie jedoch nicht ungewaschen liegen lassen, da man nach 3 Std. schon merklich gelbstichigere Farben erhält, — kommen sie zum Waschen, was also stets noch am selben Tage geschehen muß. Wenn man mit dem Entwickeln zu spät fertig wird, um das Waschen noch innerhalb der Arbeitszeit vornehmen zu können, soll man die letzten 50 oder 100 Pfd. wenigstens einmal auf der Wanne durch kaltes Wasser ziehen, ehe man sie über Nacht liegen läßt.

Man findet zwar in manchen Färbereien die Gepflogenheit, den Rest der Partie ungewaschen über Nacht liegen zu lassen, doch ist dies aus dem oben erwähnten Grunde verwerflich.

Das Waschen hat den Zweck, die im Garn enthaltene überschüssige Entwicklungsbrühe zu entfernen, damit sie nicht durch eintretende Zersetzung braune, schmierige Substanzen gibt, welche an der Faser haften und sich sehr schwer oder gar nicht entfernen lassen, sowie die anhängenden Trübungen aus dem Entwicklungsbad, unlösliche Ausscheidungen und abgefallenen Naphthollack, welche sonst das Abreiben der Garne erhöhen, wegszupülen.

Daraus ist ersichtlich, daß ein bloßes Extrahieren mit Wasser oder schwachen Alkalien nicht genügen kann, sondern daß ein richtiges und gründliches Waschen unter gleichzeitiger energischer mechanischer Behandlung vorgenommen werden muß, um diesen Zweck zu erreichen.

Das Waschen kann von Hand oder auf der Waschmaschine geschehen, stets aber mit möglichst kaltem Wasser.

2. Das Waschen von Hand.

In manchen Färbereien, die an einem fließenden Wasser liegen und darin eine Waschbrücke haben, wäscht man während der wärmeren Jahreszeit direkt im Bach, jedoch hat diese Arbeitsweise auch ihre Nachteile.

Zunächst kommt es leicht vor, daß die ungewaschenen Garne direkt der Sonne ausgesetzt sind, dann ist auch der Effekt sehr von der Geschicklichkeit und Zuverlässigkeit der Arbeiter abhängig, und da das Arbeiten in der unbequemen, gebückten Stellung rasch ermüdet, geht entweder die Leistung oder die Gründlichkeit der Waschung bald zurück. Ist es nun obendrein sehr kalt, so daß den Leuten die Hände erstarren und sie dieselben durch öfteres Eintauchen in ein Gefäß mit heißem Wasser wieder etwas erwärmen müssen, so sieht es qualitativ und quantitativ noch schlechter aus, so daß ich im großen und ganzen kein Anhänger der Verwendung solcher Waschbrücken bin.

Meist wäscht man in den Färbereien auf der Wanne, indem man das Garn 2--4pfündig aufstockt. Zwei Mann ziehen zuerst einmal um, damit alles mit dem kalten Wasser genetzt ist, dann schweifen sie es unter kräftigem Schlagen je zweier Stöcke gegeneinander gut durch, ziehen hierauf wieder um und wiederholen diese Operationen auf demselben Wasser noch 2mal, worauf dieses bereits so schmutzig ist, daß ein weiteres Hantieren darin keinen Zweck hätte, weshalb man das Garn aufschlägt, etwas ablaufen läßt und auf derselben oder zweckmäßiger auf einer bereits gefüllt daneben stehenden zweiten Wanne in frischem, kaltem Wasser wieder dreimal durchschweift und umzieht. Indessen hat man die erste Wanne entleert und frisch mit Wasser gefüllt, so daß man nun die Partie vom zweiten Wasser aufschlagen und ohne Zeitverlust auf der ersten Wanne durchs dritte Wasser nehmen kann.

Das Waschwasser ist beim ersten Spülen blaß rötlich mit etwas Schaum vom Dextrin. Das dritte Wasser muß beim Aufschlagen vom Garn ganz klar ablaufen. Hat man keine Zeit, das Garn noch am nämlichen Tage zu seifen oder sonstwie weiter zu behandeln, so läßt man es nach dem Waschen naß liegen und sorgt dafür, daß es außen nicht antrocknet.

Vor dem Seifen entfernt man zweckmäßig das anhängende kalte und harte Wasser größtenteils durch Abwinden oder Schleudern, mitunter auch durch ein heißes Spülbad, um einerseits eine zu starke Abkühlung des Seifenbades zu vermeiden, andererseits auch die Bildung von Kalkseifen, welche ein starkes Abreiben bedingen, zu vermindern.

Kann man für dieses letzte warme Spülbad kalkfreies Wasser, sei es durch Reinigung oder als Kondenswasser gewonnen, anwenden, so ist dies natürlich ein großer Vorteil in bezug auf das Abreiben; kann man dies aber nicht, so wird man sich durch ein Schleudern helfen müssen.

Wenn das Garn beim Waschen viel Farblack fallen läßt, ist dies ein Zeichen, daß entweder das naphtholierte Garn nicht ordentlich ge-

trocknet wurde oder daß die Entwicklungsbrühe zu schwach war. In beiden Fällen hat man eine sehr magere Farbe zu erwarten.

3. Das Waschen auf Waschmaschinen.

In zweckmäßig eingerichteten und gut geleiteten Färbereien verwendet man zum Waschen der entwickelten Garne Waschmaschinen, und zwar

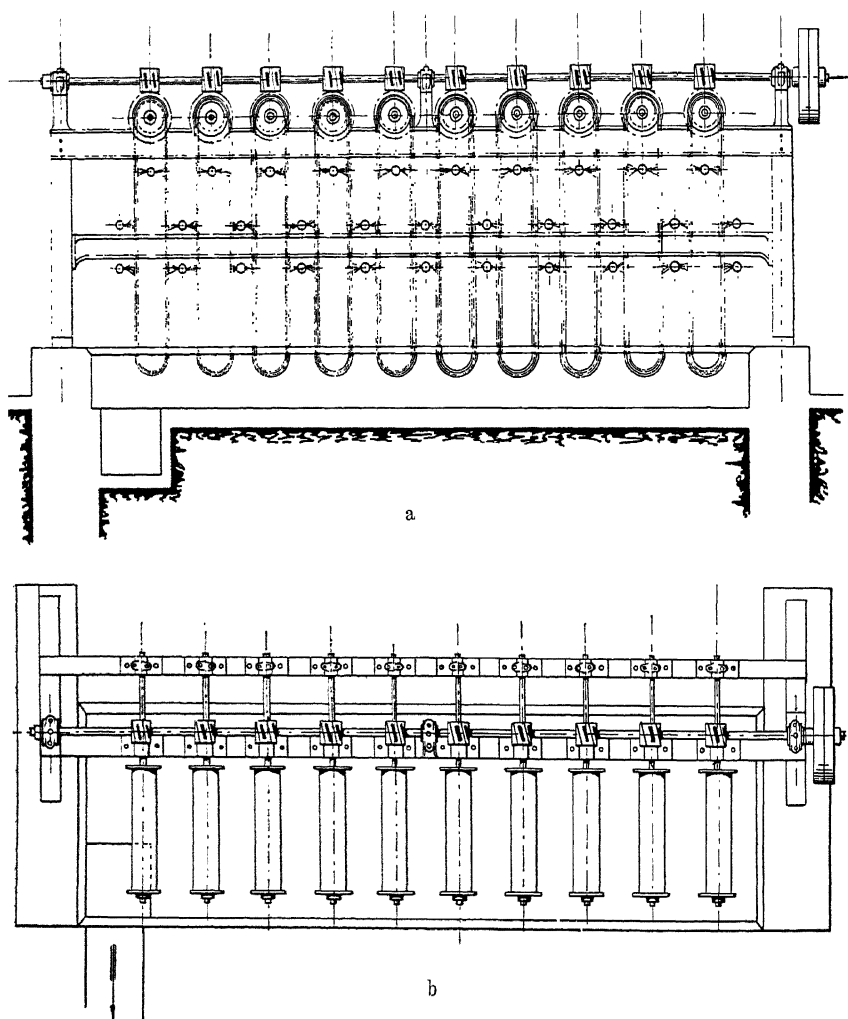



Fig. 49. Stranggarn-Waschmaschine der Zittauer Maschinen-Fabrik.

kommen hierbei hauptsächlich zwei Systeme in Betracht: Zunächst die Waschmaschinen mit Spritzröhren unter und zwischen den Spulen,

wie sie in der Seidenfärberei zum Waschen der beschwerten Seide gebräuchlich sind, wobei das Garn auf den rotierenden Spulen von den sich kreuzenden Wasserstrahlen durchdrungen, gelockert und abgespült wird, während das schmutzige Wasser in den Trog der Maschine fällt und mit dem Garn nicht mehr in Berührung kommt. Beim Spülen auf der Wanne und auch bei den bekannten Rundwaschmaschinen bleibt dagegen das

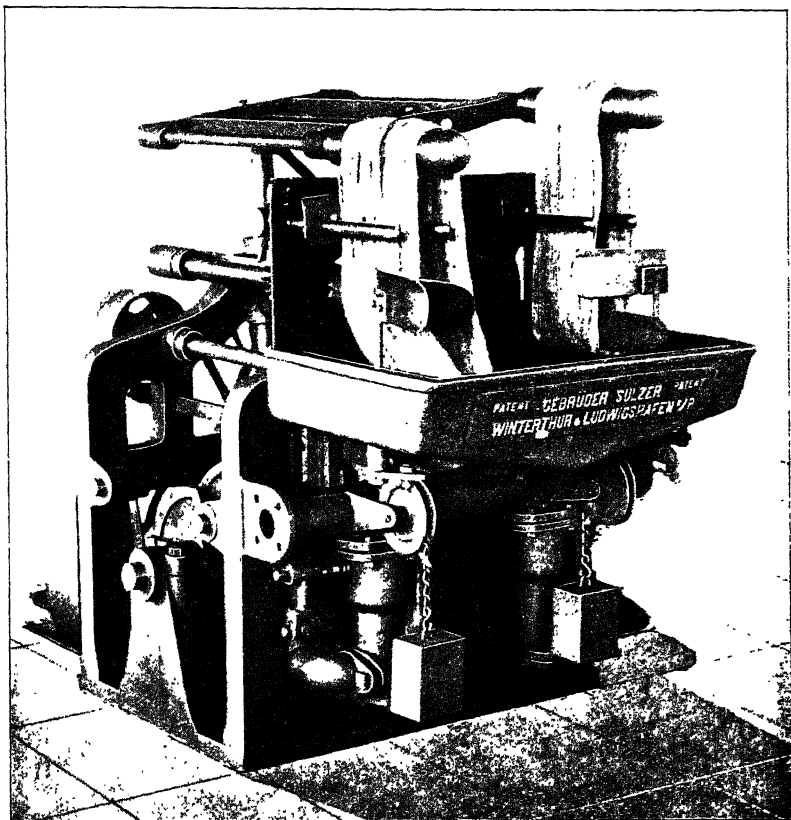



Fig. 50. Stranggarn-Waschmaschine von Gebr. Sulzer in Winterthur.

Garn noch weiter im unreinen Wasser. Hierdurch werden vor allem die mechanisch anhaftenden Trübungen und Niederschläge entfernt.

Die Einrichtung einer solchen Waschmaschine ist aus Figur 49 ersichtlich.

Dieser Typus von Waschmaschinen wurde aber in seinen Leistungen bezüglich einer intensiven mechanischen Reinigung noch übertroffen durch eine von Gebrüder Sulzer in Winterthur konstruierte Waschmaschine (Fig. 50), welche sich im Prinzipe von dem eben besprochenen System

dadurch unterscheidet, daß die Garnsträhnen nicht frei auf nur eine Spule, sondern um zwei vertikal übereinander angeordnete Spulen gehängt werden, welche dieselben zwischen drei Spritzrohren bewegen, während gleichzeitig eine gegen die untere Spule angedrückte Preßwalze mit Kautschukmantel das noch im Garn enthaltene schmutzige Wasser ausquetscht.

Die Maschine hat zwei Spulenpaare, die automatisch durch einen sinnreichen Steuerungsmechanismus, ähnlich wie bei einer Passiermaschine, ein- und ausgerückt werden, so daß stets eine Seite der Maschine arbeitet, während die andere unter gleichzeitigem Absperren des Wasserzuflusses zu den Spritzröhren und Abheben der Preßwalze stehen bleibt, damit der Arbeiter das fertig gewaschene Garn abnehmen und dafür frisches auflegen kann.

An dem von der Preßwalze abfließenden Wasser ist es sehr gut zu sehen, ob man schon genügend gewaschen hat. Ist dies bei einem Spiel der Maschine noch nicht der Fall, so läßt man das Garn auch während des folgenden Spieles auf den Spulen, behandelt es also zweimal. Ich habe bei Azofarben stets zwei Spiele gegeben und hierbei mit einer einfachen Sulzerschen Waschmaschine, wie sie vorstehend abgebildet ist, in ca. 4 Std. ein Quantum von 1000 Pfd. Garn gut waschen können.

Man erzielt durch Waschen auf der Sulzerschen Maschine unter sonst gleichen Bedingungen eine Reibechtheit der Azofarben, wie mit keiner anderen Nachbehandlung, im Gegenteil, ich habe mich wiederholt überzeugt, daß die Reibechtheit nach dem Seifen merklich schlechter ist wie direkt von der Sulzerschen Waschmaschine, so daß ich dieselbe für die Herstellung möglichst guter Azofarben als ein unentbehrliches Einrichtungsstück bezeichnen möchte.

Besonders beim Färben weicher, wolliger Schußgarne, die zur Fabrikation von gemusterten Rauhartikeln bestimmt sind, zeigt sich oft der Übelstand, daß die Rauhmaschine den feinen roten Flaum und Staub ins Weiße schleppt, was das Aussehen der Ware verdirbt, während man beim Verarbeiten von Garnen, die auf der Sulzerschen Maschine gründlich gewaschen wurden, davon gar nichts oder nur sehr wenig bemerkt.

Die Maschinen sind bezüglich Wasserverbrauch sehr sparsam, erfordern wenig Platz und Antriebskraft und gestatten durch Anbringung einer zweiten Maschine, die dann keinen eigenen Steuerungsmechanismus braucht und daher billiger ist, die Leistung noch zu verdoppeln.

Wenn man Waschmaschine und Schleuder nebeneinander gestellt hat, kann man die gewaschenen Garne ohne große Mühe sofort schleudern und hat sie dann zum Seifen bereit.

Kettengarne können zwar auch sofort geschlichtet werden, indem die aus Stärkekleister bestehende Schlichte der Farbe fast denselben Blaustich gibt wie ein vorhergehendes Seifenbad, doch ist dieses vereinfachte Verfahren wegen der unvermeidlichen Verunreinigung der Schlichte

und der schlechteren Waschechtheit nicht zu empfehlen. Bei dieser Gelegenheit will ich gleich bemerken, daß es auch mitunter verlangt wird, ein geschlichtetes Rot zu liefern, das den lebhaften Scharlachton behält. Dann darf man aber keinen Stärkekleister anwenden, sondern eine nur aus gelbem Dextrin bestehende Appretur. An Stelle des Seifens können dann die noch zu besprechenden Chlorbehandlungen treten.

4. Das Seifen.

Bei normaler Arbeitsweise wird das gewaschene Garn geseift. Schmierseife mit etwas Sodazusatz gibt das blaustichigste Rot, Marseiller Seife ein etwas gelberes. Pottasche anstatt Soda zeigt keinen besonderen Effekt.

Je kürzer die Zeitdauer, je schwächer und kälter das Seifenbad, desto greller und gelbstichiger bleibt die Farbe; durch stärkeres Seifen, mit mehr Seife, unter Sodazusatz und bei höherer Temperatur wird die Farbe blauer, aber etwas matter.

Zu beachten ist ferner, daß bei Azophorrot und in ähnlicher Weise auch bei Nitrosamin und Nitrazol etwas mehr orangegelbe Bestandteile durch das alkalische Seifenbad entfernt werden müssen als bei Nitranilin.

Als normale Behandlung kann folgende gelten: pro 100 Pfd. Garn für Blaustich ca.:

800—1000 l Wasser (wenn möglich, kalkfreies).
2,5 kg Schmierseife (gute Kaliseife),
200 g Solvaysoda oder 500—600 g Kristallsoda.

Das Garn wird 20--30 Min. bei 50° R. oder 60° C. unter öfterem Schweifen und Schlagen auf der Wanne umgezogen und dann aufgeschlagen.

Für ein gelbstichigeres Rot nimmt man

2 kg Marseiller Seife und
200 g Solvaysoda, $^1/_2$ Std. 50° R.

Werden sehr hohe Ansprüche an die Wasch- und Kochechtheit der Farbe gestellt, so empfiehlt es sich, zweimal zu seifen, und zwar nimmt man dann wieder pro 100 Pfd. gewaschenes und geschleudertes Garn:

I. 800—1000 l Wasser,
2,5 kg Schmierseife,
200 g Solvaysoda,

$^1/_2$ Std. bei 50° R. umziehen, aufschlagen, abtropfen lassen, auf einer Wanne mit warmem, wenn möglich kalkfreiem Wasser 3 mal durchziehen und schweifen, wieder aufschlagen und abtropfen lassen, dann auf die zweite Seife:

II. 800—1000 l Wasser,
2500 g Schmierseife (diesmal ohne Soda),

$^1/_2$ Std. bei 50° R. umziehen, dann erst wieder auf ein warmes Spülbad, hierauf kalt fertig waschen.

Das zweite Seifenbad einer Post kann man dann mit 200 g Soda und noch etwas Seife (je nach dem entzogenen Flottenquantum 300—500 g)

verstärkt und wieder aufgewärmt zum ersten Seifen der nächsten 100 Pfd. benutzen, so daß man nicht viel mehr Materialien verbraucht und nur die Arbeitskosten zu rechnen sind.

Dies setzt aber voraus, daß man genügend Wannen zur Verfügung hat, um durch das Stehenlassen des Seifenbades nicht im Weiterarbeiten gehindert zu sein. Muß man mit sehr hartem Wasser arbeiten, so gibt man bei den Seifen-Sodabädern immer zuerst die Sodalösung zum warmen Wasser, um den Kalk als Karbonat wenigstens teilweise zu fällen; dann erst gießt man die durch Kochen gut gelöste Seife durch ein Sieb dazu. Durch diese Arbeitsweise kann man die Bildung der Kalkseife, welche bei 50° R. noch nicht als Schaum an die Oberfläche geht und sich daher auch nicht durch Abschöpfen entfernen läßt, je nach der Beschaffenheit des Wassers mehr oder weniger zurückdrängen. Anderenfalls bleibt die entstandene Kalkseife in der Seifenlösung als milchige Emulsion verteilt und hängt sich an den Flaum des Garnes, wodurch nicht nur die Farbe matt und verschleiert erscheint, sondern auch die Reibechtheit bedeutend verschlechtert wird.

Bisweilen gibt man auch dem Seifenbad noch Zusätze, wie etwas Stärkekleister, namentlich bei Kettengarnen, weil sie sich dann nicht so weich anfühlen und auch nach dem Trocknen leichter Stärke aufnehmen, als wenn man sie zuletzt nur mit Seife behandelt hat. Gleichzeitig macht die darin bleibende Stärke die Nuance etwas blauer. Zusätze von Leimwasser oder etwas Dextrinlösung im Seifenbad oder richtiger im letzten Spülbad dienen ebenfalls zur Erteilung eines festeren und glatteren Griffes und einer besseren Reibechtheit.

Dagegen ist der Zusatz von Substanzen, die mechanisch putzend wirken sollen und in der Reinigung von gemusterten Färbe- und Druckartikeln eine große Rolle spielen, wie z. B. gesiebte Kleienabkochung, zur Seife nicht brauchbar, weil man die feinen Schalenteilchen nicht mehr vom Garn wegwaschen kann.

Bereitung der Seife.

In vielen Färbereien stellt man sich die Seife selbst her, einerseits um das jedesmalige Auflösen zu vermeiden, andererseits um eine Verwendung der festen Seife zu anderen Zwecken und einer Verschleppung derselben vorzubeugen. So fand ich in manchen Fabriken einen eigenen Apparat, bestehend aus einem schmiedeeisernen Kessel von ca. 50 l Inhalt, in dessen Mitte sich ein mittelst Stopfbüchse drehbares Dampfrohr befindet, das durch die zwei oder vier über dem Boden befindlichen, mit Löchern versehenen Arme durch den Dampf nach Art eines Reaktionsrades in Rotation versetzt wird und zugleich als Rührwerk dient. Darin werden je 19 kg Elain (technische Ölsäure) mit der Lösung von 3,5 kg festem Ätznatron durch längeres Kochen verseift bezw. in Lösung gebracht, wobei aber stets ein Arbeiter darauf achten muß, daß der Kessel nicht

überschäumt, wenn einmal der Rührer stecken bleibt. Die erhaltene Lösung wurde dann auf 150 l gestellt und damit in folgender Weise gearbeitet:

I. Seife für 100 Pfd. Garn:
750 l Wasser 55° R.,
12 l dieser Seifenlösung = 2 kg fester Seife,
80 g Solvaysoda (die Seifenlösung hat noch etwas freies Alkali, daher weniger Soda).
$^1/_2$ Stunde bei 55° R. umziehen, dann auf der Wanne spülen und hierauf in die

II. Seife für 100 Pfd.:
750 l Wasser 55° R.,
9 l Seifenlösung = 1,5 kg Seife.
Wieder $^1/_2$ Stunde bei 55° R., dann auf der Wanne zweimal spülen.

Da mir diese Art der Seifenbereitung keinen Vorteil bot, suchte ich unter den im Handel befindlichen Elainsorten eine möglichst leicht lösliche, und hierbei zeigten sich, wie begreiflich die Saponifikat-Elaine besser als die Destillat-Elaine, wobei jedoch in beiden Fällen zwischen den Produkten verschiedener Fabriken sehr große Unterschiede waren. Unter den Proben von einigen österreichischen Fabriken ergaben die Elaine von F. A. Sargs Sohn & Co. in Liesing bei Wien die beste Löslichkeit.

Die Seifenherstellung mit solchen leicht und klar löslichen Elainen ist eine sehr einfache. In ein Petrolfaß, daß mit einer Marke für 150 l versehen ist, füllte ich erst 150 l heißes Kondenswasser, ließ es mittelst Dampf nochmals kochend machen, dann das Dampfrohr abnehmen. 12 kg Elain mittelst einer Holzkrücke mit dem Wasser emulsionieren und nun unter Rühren 3 l Natronlauge 40° Bé. zugeben, wobei man fast augenblicklich eine klare Lösung erhält, die man auf 200 l einstellt. Die Reaktion derselben mit Phenolphthaleïnlösung darf nur eine ganz schwach alkalische sein, sonst muß man weniger Lauge nehmen.

Will man auf diese Weise eine Kaliseife herstellen, so verwendet man anstatt 3 l Natronlauge 40° Bé. die äquivalente Menge von 2,75 l Kalilauge 50° Bé., welche jetzt in sehr guter Qualität im Handel zu haben ist, in Österreich z. B. von der Firma F. A. Brosche Söhne.

Die so erzeugte Seife kalkuliert sich dann sehr billig, indem man die Arbeit des Ansetzens gar nicht zu rechnen braucht, da man bei Verwendung fester Seife ja jedesmal das Auflösen vornehmen müßte.

12 kg Elain kosten à 50 Pf.	6,00 M.
3 l Natronlauge 40° Bé. = 4,14 kg à 13 Pf. kosten. . .	0,54 „
2,75 l Kalilauge 50° Bé. = 4,2 kg à 27 Pf.	1,13 „
20 kg guter 60 %iger Elainseife stellen sich auf . . (7,13)	6,54 M.

oder 1 kg Kaliseife auf 36 Pf., während 1 kg Natronseife 32 Pf. kostet.

Das Seifen auf Maschinen.

Wollte man auch das Seifen maschinell durchführen, was ich in diesem Falle allerdings noch nirgends gefunden habe, so könnte man zunächst die bekannte Klauder-Weldon-Maschine verwenden, bei welcher die Strähnen zwischen zwei Radkränzen eingesetzt, durch das Seifenbad, welches sich im unteren Teile des die Maschine einschließenden Gehäuses befindet, geführt und gleichzeitig auf den Stöcken gewendet werden. Noch besser, weil auch das Schlagen und Schweifen getreu nachahmend, wäre für diesen Zweck die Maschine von B. Meynen in Zetel, die sich von den anderen Strangfärbemaschinen vorteilhaft dadurch unterscheidet, daß sie keine Gliederketten hat und bei ihr die Wanne überhaupt ganz frei und leicht auswechselbar ist, indem sich der ganze Mechanismus auf 2 Längsschienen nach Art einer Laufkatze fortbewegt, von welcher mittelst herabgehender Arme und Hebel die Garnstöcke gehoben, versetzt, gewendet und geschlagen werden.

Will man auf der Maschine mehrere Operationen hintereinander ausführen, z. B. Seifen und Spülen, so kann man den Rahmen, welcher die Einkerbungen für die Garnstöcke hat, durch einen an den Laufschienen leicht anzubringenden Hebemechanismus mitsamt dem Garn von der Wanne abheben und nun entweder dieselbe entleeren und frisch füllen oder aber, wenn sie mit Rollen auf Schienen steht, die ganze Wanne zur Seite schieben, die schon vorbereitete zweite Wanne heranziehen und den Rahmen mit dem Garn in diese einsenken. Die folgende Abbildung (Fig. 51) dürfte genügen, um Einrichtung und Arbeitsweise dieser Maschine zu veranschaulichen.

Behandlung nach dem Seifen.

Um die schmutzige Seifenbrühe aus dem Garn leicht und rasch zu entfernen, spült man am besten zuerst in warmem, wenn möglich kalkfreiem Wasser auf der Wanne — bei richtiger, normaler Arbeit ist die Seifenbrühe orangebräunlich und das erste Waschwasser gelblich — hierauf bringt man das Garn entweder auf die Waschmaschine, oder man spült bei fließendem Wasser auf der Waschbrücke im Bach oder aber auf der Wanne in kaltem Wasser von Hand.

Wenn ausschließlich auf der Wanne gearbeitet werden muß, läßt man nach dem Seifen gut abtropfen, wobei man aber dafür sorgen soll, daß die abtropfende Seifenbrühe nicht wieder in das vorbereitete Spülwasser rinnt, weil man sonst in letzterem Kalkseifen-Niederschläge bekommt, die sich ans Garn hängen und Wasch- und Reibechtheit verschlechtern.

Besser wäre es zwar, durch ein vorgenommenes Schleudern den größten Teil der Seifenbrühe zu entfernen, aber man tut es meist nicht, weil das Abstocken der geseiften Garne, um es in die Schleuder legen zu können, und das abermalige Aufstocken zum Waschen zu viel Arbeit machen würde, dagegen läßt sich diese Operation ohne Mehrarbeit dort

einschieben, wo man nach dem Seifen entweder am Bach oder auf der Waschmaschine waschen will.

Ich ziehe es jedoch in allen Fällen vor, erst ein warmes Spülbad auf der Wanne zu geben, um den größten Teil der Seife zu extrahieren und dann eventuell auf der Maschine fertig zu waschen.

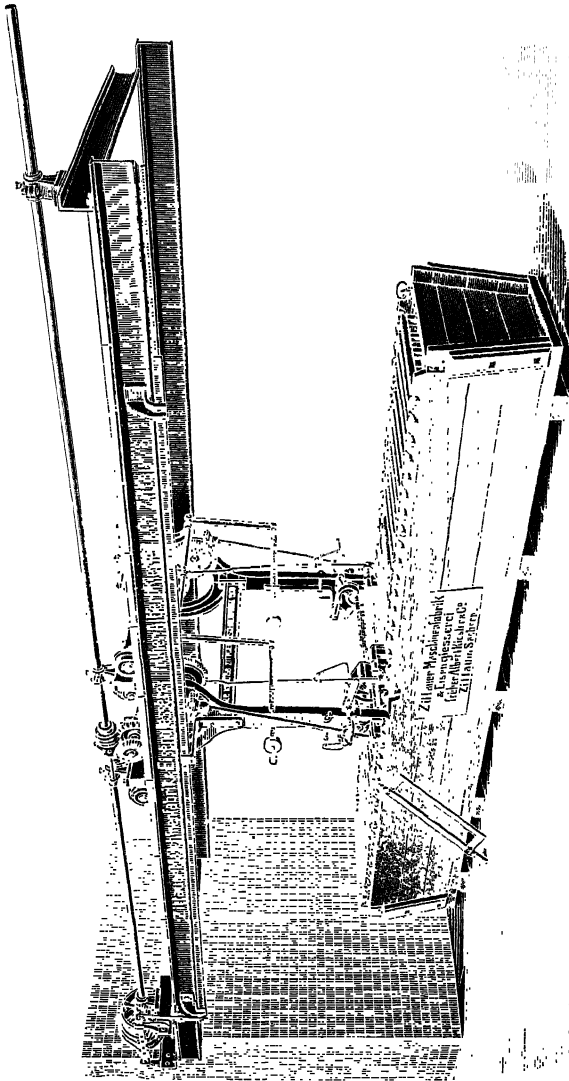



Fig. 51. Meynensche Färbemaschine (Zittauer Maschinen-Fabrik).

Das Schleudern des mit schmutziger, trüber Seifenbrühe getränkten Garnes hat nämlich wieder den Übelstand, daß in der Zentrifuge die Seifenbrühe durch das Garn filtriert wird, wobei die bereits von der Faser ab-

gelösten Trübungen sich neuerdings daran festsetzen und nachher nur schwer wegzuspülen sind.

Geht man dagegen nach der Seife auf ein warmes Spülbad, welches aus gereinigtem oder Kondenswasser besteht, so verteilt sich die Seife darin und nimmt auch diese Trübungen mit. Man hat dann im Garn nur eine wenig trübe Seifenbrühe, die man ohne Gefahr ausschleudern kann.

Auf dem ersten warmen Spülbad zieht man unter jedesmaligem Schweifen und Schlagen 3 mal durch, dann läßt man gut abtropfen und gibt meist noch zwei weitere kalte Spülbäder auf der Wanne, worin man auch je 3 mal umzieht, bis zuletzt das Wasser klar und farblos abläuft.

Um rasch arbeiten zu können, muß man dazu wenigstens 2 Wannen mit genügend starker Wasserzuleitung haben, damit die Arbeiter nicht auf das Füllen der Wannen warten müssen, sondern immer schon die volle Wanne bereit steht.

Hat man für die Azofärberei eine eigene Waschmaschine, am besten die von Gebr. Sulzer, so kann man, da sie zum Waschen der entwickelten Garne nur nachmittags arbeitet, den Vormittag über darauf die geseiften Garne auswaschen, indem man zweckmäßig nach dem Seifen erst ein warmes Spülbad gibt, das vorteilhaft aus kalkfreiem Wasser bereitet und zum Ansatz des Seifenbades für die folgende Post benutzt werden kann, worauf man schleudert, auf der Waschmaschine ganz rein auswäscht, wieder ausschleudert und zum Trocknen abliefert.

5. Das Chloren.

Um ein klareres und reineres Rot, ähnlich wie auf gebleichtem Garn zu erzielen, zugleich aber auch die Waschechtheit noch etwas zu erhöhen, kann man das 1 oder 2 mal geseifte und wenigstens 2 mal auf der Wanne gespülte Garn noch chloren und säuern, also gewissermaßen durch einen nachträglichen Bleichprozeß den Faden unter der Farbe bleichen, wobei man zugleich Überreste der Entwicklungs- und Seifenbrühe, welche beim späteren Waschen das mitgewaschene Weiß beschmutzen könnten, zerstört, ferner durch die fortgesetzte mechanische Behandlung lose anhaftende Lackteilchen entfernt und wahrscheinlich auch durch gleichzeitige Oxydation des Rotöles die Widerstandsfähigkeit der Farbe erhöht, so daß nicht nur eine schönere, sondern auch eine bessere Farbe erzielt wird.

Zum Chloren nimmt man 1,5 % Chlorkalk vom Garngewicht, also für 100 Pfd. Garn die klare Lösung von 750 g Chlorkalk, welche man in die mit 750—800 l Wasser von 30—35° R. gefüllte Wanne am besten in 2 Portionen zugibt und das Garn im ganzen 20—30 Min. darauf umzieht.

Hierauf wird 2 mal kalt auf der Wanne gewaschen (natürlich darf das gechlorte Garn nicht ungewaschen längere Zeit oder gar an der Sonne liegen bleiben) und abgesäuert mit 750—800 l kaltem Wasser unter Zusatz von $^1/_2$ l = ca. 900 g konzentrierter Schwefelsäure, 20—30 Min. kalt.

Zuletzt muß gründlich gewaschen werden, entweder von Hand auf drei Wannen mit frischem, kaltem Wasser oder am Bach oder auf der Waschmaschine, um alle Säurespuren zu entfernen.

Für eine solche Reihenfolge von Operationen würde sich die Meynensche Maschine sehr gut verwenden lassen, besonders dort, wo man hohe Arbeitslöhne hat.

Für Gelbstich-Nuancen wird mitunter nur gechlort, ohne vorher zu seifen, doch ist die Wasch- und Kochechtheit solcher Farben keine so gute, was ja leicht zu begreifen ist, da sich durch Zersetzung der Diazolösung immer etwas Nitrophenol bildet, welches nur durch alkalisches Seifen entfernt wird.

Chlorsoda, durch Ausfällen von Chlorkalk mit gleichviel Solvaysoda bereitet, wirkt noch energischer auf die Farbe und erhöht auch etwas den Blaustich; da sie aber bei längerer Einwirkung die Farbe lichter macht, war man in ihrer Anwendung anfangs etwas ängstlich. Ich habe mich jedoch eingehend mit der Sache beschäftigt und gefunden, daß man mit Chlorsoda entschieden besser arbeitet als mit Chlorkalk, indem man hierbei nicht nur eine reinere, sondern auch eine blauere Nuance als mit Chlorkalk erzielt und außerdem noch das lästige Absäuern erspart, bezw. die Gefahr vermeidet, daß durch mangelhaftes Waschen Säure zurückbleiben und das Garn beim Trocknen morsch werden kann.

Die Chlorsoda bereitet man sich in folgender Weise:

2 kg guter Chlorkalk werden mit 12 l Wasser von ca. 40° C. angerührt, so daß man eine gleichmäßige milchige Emulsion ohne fühlbare Klümpchen erhält. Andererseits löst man

2 kg Solvaysoda in 12 l heißem Wasser und läßt sie auf 50—40° C. abkühlen, um sie dann unter Rühren in die Chlorkalklösung zu gießen, wodurch die ganze Flüssigkeit anfangs zu einer Art Gallerte wird, aus der sich beim Stehen über Nacht der kohlensaure Kalk feinkörnig absetzt. Man kann den größten Teil mittelst Heber oder Spund klar abziehen und den Schlamm am Filter abtropfen lassen, nötigenfalls auch durch Dekantieren noch auswaschen, und erhält

25 l Chlorsodalösung von 10° Bé., die sehr gut haltbar ist.

Will man eine Partie nur chloren, so kann man in folgender Weise arbeiten:

Das in kaltem Wasser gewaschene Garn wird, wenn möglich, geschleudert, dann zuerst auf der mit 45° C. warmem Wasser gefüllten Wanne zweimal durchgezogen, damit es gleichmäßig warm angenetzt ist, und aufgeschlagen; dann setzt man für 50 Pfd. ca. 4 l Chlorsoda von 10° Bé. auf 3 Portionen zu und zieht je 6mal um, so daß das Garn 15—20 Min. im Chlorbade bleibt. Hierauf wird sofort, ohne das Garn nach dem Auf-

schlagen liegen zu lassen, wenigstens auf 2 Wannen mit frischem, kaltem Wasser oder auf der Waschmaschine gut gespült.

Diese Chlorsodabehandlung gibt ein leuchtendes, grelles, etwas gelbstichiges Rot von sehr guter Reibechtheit, das jedoch beim Waschen und Kochen mit Seife noch etwas gelb blutet. Will man dies vermeiden und gleichzeitig auch die Nuance etwas blauer haben, so spült man nach dem Chloren einmal kalt, dann warm, und geht auf Seife oder Seife und Soda in bekannter Weise.

Man erhält so eine immer noch bessere Reibechtheit, als wenn man nur wäscht und seift; die erzielte Nuance ist allerdings frischer und feuriger, jedoch nicht ganz so blaustichig wie bei letzterer Behandlung.

Man kann aber auch umgekehrt vorgehen, indem man das Garn erst in bekannter Weise mit Seife und Soda seift, spült und dann chlort, wodurch man hauptsächlich die Waschechtheit und Kochechtheit erhöht, da die Chlorsoda alle vom Seifen zurückgebliebenen Reste zerstört.

Um die Vorteile der Chlorsodabehandlung ohne Erhöhung der Handarbeit zu benutzen und gleichzeitig auch Seife zu sparen, wendete ich folgendes Verfahren mit Vorteil an.

Für 100 Pfd. Garn:

ca. 1000 l Wasser 50° R., darin das Garn 2mal umziehen, wobei es sich auf ca. 45° R. abkühlt, dann zugeben

3 l Chlorsodalösung 10° Bé., 5mal darauf umziehen, aufschlagen, anwärmen auf 50° R. und jetzt erst die Lösung von

500 g Seife zufügen (das Chlor ist, wie man sich schon am Geruch überzeugen kann, fast vollständig aufgebraucht), so daß man ohne Gefahr selbst auf 60° R. gehen könnte, darin 10mal umziehen, dann warm und kalt spülen.

6. Behandlung mit Salzlösungen.

Ein außerordentlich interessantes Mittel, die Nuance nach der blauen Richtung zu treiben, ist die Einwirkung von heißen Kochsalzlösungen und in ähnlicher Weise auch von anderen Salzen.

Die ersten diesbezüglichen Beobachtungen machte meines Wissens Herr W. vom Schemm, welcher als Leiter einer Färberei in Bocholt auch mit den dort von mir eingeführten Azofarben zu tun hatte.

Ich verfolgte die Reaktion eingehender und fand, daß nicht nur das frisch gefärbte, noch nasse Garn, sondern auch bereits fertiges und trockenes Rot durch die Einwirkung heißer Salzlösungen blaustichiger wird. Bei Verwendung von Kochsalzlösungen muß die Konzentration wenigstens 2 % (= 20 g im Liter) sein, sonst ist die Wirkung zu schwach. Eine Steigerung der Konzentration von 3 bis auf 5 % bedingt jedoch keine wesentliche Steigerung des erreichbaren Effektes.

Bezüglich der Temperatur zeigt sich, daß die Wirkung bei 30—35° C. eine sehr schwache ist, während sie bei 50—60° C. schon sehr merklich wird und beim Kochen noch stärker hervortritt, doch wird im letzteren Falle die Farbe schon matter.

Durch die Behandlung mit einer 2—5 %igen Kochsalzlösung $^1/_2$ Std. bei 60° C. wird die Farbe blauer und verliert den gelben Schein: $^1/_4$ Std. kochend behandelt, wird der Ton noch blauer, die Übersicht aber schon mager und fahl.

Die gebrauchten Salzbäder färben sich hierbei nur wenig an und können nötigenfalls ergänzt und weiter benutzt werden. Man kann durch Salzbehandlung auf geseiftem oder nur gechlortem Garn den gleichen Blaustich erzielen und hat den großen Vorteil hierbei, von der Härte des Wassers unabhängig zu sein und eine bessere Reibechtheit zu erzielen als durch alkalisches Seifen.

Die Waschechtheit ist bei der vorher nur gechlorten Färbung ebensogut wie bei der vorher geseiften, dagegen ist die Kochechtheit bei Azophorrot besser, wenn man es vor der Salzbehandlung geseift hat, als wenn es nur gechlort wurde.

Nun ist man aber auch in der Lage, Salzbehandlung und Chlorsoda kombiniert anzuwenden. In diesem Falle wird das gewaschene, wenn möglich auch geschleuderte Garn auf heißem Wasser von 50° R. oder 60° C. 2—3 mal umgezogen, dann das Kochsalz, dessen Menge ich in der Praxis mit 3 % vom Wasservolumen angenommen habe, gelöst zugesetzt und das Garn $^1/_4$ Std. darauf gezogen, wobei sich die Brühe auch etwas abkühlt. Sodann setzt man die Chlorsodalösung, deren Menge man mit Rücksicht auf die höhere Temperatur etwas niedriger hält, in 3—4 Portionen zu und zieht nochmals 10—15 Min. um, worauf dann gewaschen wird. Für 50 Pfd. Garn braucht man:

450—500 l Wasser,

12—15 kg Kochsalz (Gewerbesalz) und

3 bis maximal 6 l Chlorsoda 10grädig, je nach der Baumwollsorte und der Dunkelheit der Farbe. Länger als $^1/_2$ Std. nach Chlorzusatz soll man nicht hantieren lassen, dann wird gut gespült.

Bei größeren Partien arbeitet man billiger, wenn man zuerst warm chlort und dann anstatt des ersten Spülbades auf die heiße Salzlösung geht, die ihr Volumen wenig ändert und nur durch Zusatz von starker Salzlösung oder festem Salz auf konstanter Stärke erhalten wird, darin $^1/_2$ Std. bei 60° C. umzieht und dann nochmals auf der Wanne oder Waschmaschine fertig spült.

Dadurch braucht man verhältnismäßig nur wenig Salz (pro 100 Pfd. Garn ca. 3 kg) und arbeitet sehr rationell. Will man bezüglich möglicherweise zurückgebliebener Chlorspuren ganz sicher gehen, so kann man dem Spülbad etwas Antichlor (Natriumthiosulfat) zugeben.

Die durch diese kombinierte Behandlung erzielte Farbe ist direkt nach dem Trocknen zwar blauer, aber etwas stumpfer als die einer nur gechlorten Färbung, erholt sich jedoch beim Liegen an der Luft zu einer ganz brauchbaren Nuance.

Ähnlich wie Kochsalz wirken nun aber auch andere Salze, und nachdem ich durch Zusatz von Magnesiumsulfat zum Azophor-Entwicklungsbade eine etwas blauere Nuance bekam, versuchte ich auch eine Nachbehandlung damit.

Eine Lösung von 25 g Magnesiumsulfat im Liter ergab, $^1/_4$ Std. bei 60° C. auf eine kalt und warm gespülte Azophorrot-Entwicklung einwirkend, das Rot fast so blaustichig wie durch die oben angegebene Chlorsoda-Seifenbrühe. Wenn man dagegen ein bereits mit Chlorsoda und Seife behandeltes und gespültes Rot mit der Magnesiumsulfatlösung behandelte, wurde die Nuance nicht mehr blauer, sondern nur merklich stumpfer, was keinen Vorteil bietet.

Der Umstand, daß das fertige, geseifte oder sonstwie behandelte Rot, wenn es heiß getrocknet wird, sehr stumpf und gelbstichig erscheint und erst nach längerem Liegen an der feuchten Luft wieder einen gefälligen Farbton annimmt, veranlaßte mich noch zum folgenden Versuch: Das geseifte und gespülte Garn wurde durch ein Bad passiert, das auf 100 l Ansatz 4 l Chlormagnesiumlösung von 24° Bé. enthielt, dann abgewunden und getrocknet. Das Chlormagnesium sollte hierbei zweierlei Wirkungen hervorbringen: zunächst während des Trocknens in der sich konzentrierenden, heißen Lösung ähnlich wie Salz auf die Farbe bläuend einwirken, dann aber als hygroskopischer Körper ein vollständiges Austrocknen der Faser hindern und die Wasseraufnahme aus der Luft nach vollendetem Trocknen beschleunigen, so daß sich die Farbe schneller erholt und bereits wieder frisch erscheint, wenn sie eingepackt wird.

Tatsächlich war das so behandelte Garn nach dem heißen Trocknen bei nur zweistündiger Lufthänge schon wieder viel frischer als das von der gleichen Partie stammende, nicht präparierte Garn. Nach zwei Tagen aber erschien letzteres frischer und feuriger, während das mit Chlormagnesium behandelte einen deutlich blaueren, aber matteren Ton zeigte.

Was die Ursache der bläuenden Wirkung einer Salzlösung betrifft, so kann der Grund dieser Erscheinung nicht so erklärt werden wie bei Seife oder einem Alkali, welches durch Lösung der gelben Neben- und Zersetzungsprodukte den Ton des Rot reiner und blauer hervortreten läßt, denn die Salzlösung bleibt farblos und klar. Es bliebe daher noch die Annahme möglich, daß der Grund in einer Änderung der Struktur des auf der Faser abgeschiedenen Azofarblackes zu suchen sei, doch läßt sich ein sicherer Beweis hierfür bis jetzt nicht führen; immerhin ist aber die Reaktion, abgesehen von der praktischen Brauchbarkeit, auch insofern von Interesse, als sie zeigt, daß scheinbar ganz indifferente und neutrale Körper von Einfluß auf den Ausfall der Nuance sein können.

7. Appretieren der Garne.

Schließlich wird das Garn, wenn es Kette sein soll, geschleudert und am besten noch feucht gestärkt. Bei geseiften Garnen muß die Schlichte ganz rein bleiben und die Farbe gewinnt durch die Stärke nochmals an Blaustich, zu dessen Erhöhung man der Schlichte auch etwas Ultramarin oder Rhodamin zugeben kann. Soll man das Kettengarn ungestärkt abliefern, so empfiehlt es sich, der Seife oder noch besser dem letzten Spülbade etwas Stärkekleister zuzusetzen, da ein so behandeltes Garn später leichter zu stärken ist als ein nur geseiftes. Daß man bisweilen Kettengarne ungeseift stärkt, wurde bereits beim Waschen der Färbungen angeführt.

Schußgarne können ebenfalls noch etwas geschönt werden, indem man sie nach dem Seifen 2mal warm spült, dann pro 100 Pfd. auf eine Wanne bringt, die

750—800 l lauwarmes Wasser,

$^1/_2$ l Türkischrotöl oder bei hartem Wasser noch besser Stockhausensche Monopolseife enthält. zieht 3mal um, setzt die Lösung von

25—50 g Rhodamin G auf 2—3 Portionen hinzu und zieht jedesmal rasch um, weil das Rhodamin vom Rotöl in der Grundierung und beim Azophorrot auch noch von der Tonerde sehr schnell fixiert wird. Dann wird aufgeschlagen, geschleudert oder abgewunden und getrocknet. Durch diese Behandlung gewinnt das Garn an Griff und Reibechtheit, und da die geringe Menge Rhodamin hauptsächlich den Flaum des Garnes anfärbt, ist es auf die Nuance des Fadens von geringem Einfluß, verleiht ihm aber anstatt der für das Nitranilinrot charakteristischen, grell orangeroten Übersicht, welche es selbst bei gleicher Aufsicht sofort von einem gelbstichigen Alizarinrot zu unterscheiden gestattet, einen angenehmeren, bläulich-roten Schein, welcher sich der rosigen Übersicht des Türkischrot schon mehr nähert. Selbstverständlich kann das Nitranilinrot ebenso wie Türkischrot nach Bedarf beschwert und appretiert werden, doch geht eine Aufzählung der für diese Zwecke in der Praxis gebräuchlichen Methoden über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus; auch bieten solche meist rein empirisch ausgemittelten Rezepte keinerlei weitergehendes allgemeines Interesse, weshalb ich von einer Aufzählung dieser Vorschriften absehe und es den Interessenten überlassen muß, sich vorkommendenfalls eventuell direkt an mich zu wenden.

8. Das Trocknen des fertigen Garnes.

Das Trocknen des fertigen Garnes soll, wie schon bemerkt, nicht bei zu hoher Temperatur erfolgen, weil hierbei das Rot einen unangenehmen, ziegelroten Ton annimmt, den es erst bei längerem Liegen an feuchter Luft wieder verliert.

In kleineren Betrieben ist es daher am besten, wenn man das Garn in einer Lufthänge trocknen kann. Handelt es sich um größere Posten, so ist dies meist nicht möglich, und man muß zum Trocknen eine heiße Hänge oder Trockenmaschine verwenden. Vielfach findet man die Sitte, daß man die Hänge, welche tagsüber zum Trocknen der Naphtholierung

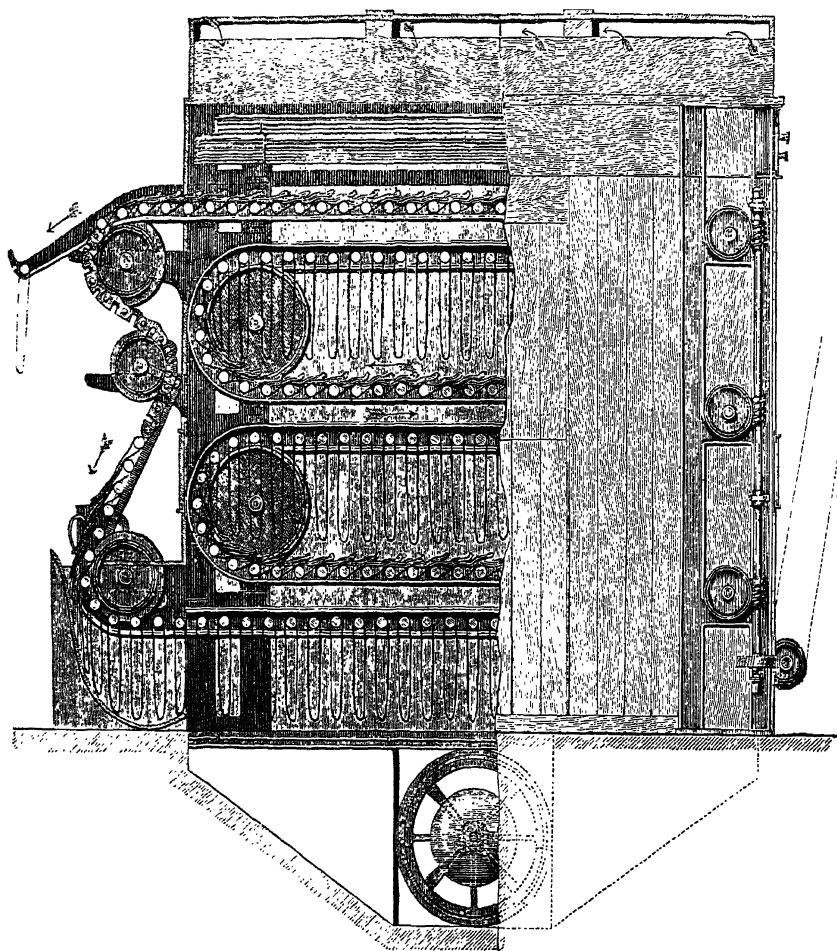



Fig. 52. Trockenmaschine von Gebr. Sulzer in Winterthur.

gedient hat und daher noch genügend heiß ist, hierauf zum Trocknen des Kochgarnes für den nächsten Tag und des fertigen Rot vom Tage vorher benutzt, indem man diese über Nacht einhängt und so die Wärme noch ausnützt.

Unter den Trockenmaschinen würde zum Trocknen des fertigen Rot am besten die bereits S. 103 erwähnte Sulzersche Maschine

geeignet sein, weil sie bei verhältnismäßig niedriger Temperatur arbeitet und das Garn mit der Luft in innige Berührung bringt (siehe Fig. 52); nur hat man meist eine solche Maschine nicht zur Verfügung und ist daher gezwungen, die vorhandenen Maschinen, z. B. die Hartmannsche (Fig. 38, S. 106), zu diesem Zwecke zu benutzen.

Wenn man wegen der doppelten Arbeitskosten auch davon absehen muß, das in der Maschine getrocknete Garn nachher in einer Lufthänge auskühlen zu lassen, soll dasselbe wenigstens über Nacht in einem kühlen Raum an der Luft liegend Gelegenheit haben, wieder Feuchtigkeit anzuziehen; es ist daher nicht zweckmäßig, das Packen gleich in demselben Raume neben den Trockenmaschinen vorzunehmen.

Man muß ferner darauf achten, daß der beim Ausschlagen des Rotgarnes unvermeidliche rote Flaum und Staub nicht auf andere Garne, besonders nicht auf gebleichte oder schwarze Garne fliegt, da diese hierdurch ein sehr wenig empfehlendes Aussehen erhalten, was nicht nur oftmals den Grund zu Reklamationen von seiten der Kunden gibt, sondern auch überhaupt schon sehr wenig schmeichelhafte Schlüsse auf den in der Färberei herrschenden Sinn für Ordnung und Reinlichkeit ziehen läßt.

Die Packerei soll ferner so gewählt sein, daß die Arbeiter zwar überall gutes Licht haben, daß aber nicht direktes Sonnenlicht auf das färbige Garn fällt, da hierdurch die Augen der Leute sehr stark ermüdet und geschwächt werden, und sie dann nicht mehr imstande sind, Abweichungen in der Nuance und vorkommende Unegalitäten zu bemerken.

Da man dieselben aber, wenn sie nicht schon sehr stark sind, erst im fertigen, trockenen Rot bemerken kann, so ist eine Revision in diesem Stadium wichtig, und es sollte daher keine Partie zur Ablieferung gelangen, die nicht vor dem Emballieren als Stoß zusammengelegt und vom Betriebsleiter oder Meister revidiert worden ist. Hierbei sieht man sofort, ob alles in Ordnung war.

Eine weitere Kontrolle besteht darin, daß man beim Grundieren die ersten und die letzten 2 Pfd. bezeichnet. Beim Entwickeln nimmt man dann eins von den ersten Pfunden auch wieder zuerst durch die Brühe, während man das zweite zusammen mit einem der zuletzt grundierten Pfunde am Ende entwickelt. Aus den so erhaltenen 3 Färbungen sieht man nun, ob sich im Laufe der Partie an der Grundier- oder Entwicklungsbrühe Änderungen ergeben haben; ist dies nicht der Fall, wird auch die ganze Partie gleichmäßig in der Farbe sein.

In gut geleiteten Färbereien, wo man nicht auf Kosten der Ordnung sparen will, führt man über die Produktion ein Journal, worin man unter Angabe von Datum, Partie-Nummer, Provenienz, Qualität und Nummer des Garnes, der Vorbereitung, ob roh gefärbt, ausgekocht oder gebleicht, der Farbqualität und der vorgenommenen Nachbehandlung, Appretur usw. auch ein Nuancenmuster und zweckmäßig eine vorgenommene Wasch- oder Kochprobe einklebt, so daß man bei späteren Veranlassungen stets imstande

ist, sich über den Ausfall jeder Partie zu informieren. In einer besonderen Rubrik werden dann Bemerkungen über event. konstatierte Fehler gemacht, da man oft nur auf diese Weise in der Lage ist, die Ursache mancher Erscheinungen festzustellen.

Hierbei wird man nun nach einiger Zeit die interessante Beobachtung machen, daß Partien, die man beim Abmustern für nicht besonders schön und blaustichig fand, allmählich eine satte, volle und blaustichige Nuance annehmen, die man trotz aller Anstrengungen beim Färben in den neuen, fertig getrockneten Partien niemals erreichen kann.

Wenn man sich daher von einzelnen, besonders schön gewordenen Partien Muster als Typen oder Vorlagen aufbewahrt, wird man nach einiger Zeit finden, daß man mit der erreichten Nuance nicht mehr zufrieden ist, weil sie gegen die Vorlage zu mager und gelb erscheint. Der Grund liegt aber oft nicht in einer tatsächlichen Verschlechterung der Produktion, sondern in einer allmählichen Verschönerung der alten Vorlagen.

Damit haben wir nun den Färbeprozeß in allen seinen Einzelheiten kennen gelernt und es bleibt uns nur noch die Aufgabe, die Arbeitskalkulation auf Grund der Verhältnisse einer Fabrikation im großen aufzustellen und zu besprechen.

XI. Kalkulation.

(Arbeitsspesen, Gesamtkosten.)

I. Arbeits-Kalkulation für 250 Pfd. Garn bei Handarbeit auf der Terrine.

Auskochen des Garnes.

Materialien-Verbrauch für 250 Pfd.	M.	Pf.
2,5 l Natronlauge 40° Bé. = 3,45 kg à 13 Pf.	—	45
Kohlen zum Kochen (ermittelt in einer Färberei ohne Dampfkessel mit direkter Feuerung des Kochers im Winter), nötig 75 kg Braunkohle, 100 kg zu 1 M.	—	75
Kohlenverbrauch zum Trocknen der gekochten Garne bei Heizung der Trockenhänge mittelst Ofen oder Kalorifere von der gleichen Braunkohle, nötig im Winter 75 kg im Werte von	—	75
Im Sommer könnte dieses Trocknen wenigstens teilweise in einer Lufthänge erfolgen, wodurch sich dann der Kohlenverbrauch entsprechend vermindert.		
Somit betragen die Materialkosten zum Auskochen von 250 Pfd.:	1	95

Arbeitslöhne.

Die Kosten für das Fitzen der Garne stellen sich verschieden, je nachdem man das Garn nur einfach halbpfündig mit einer Schnur umbindet oder aber wie bei Türkischrot es schnellerweise durchschlingen läßt. Je nach der Qualität der Garne und den Ansprüchen der Kunden, sowie auch den erzielten Farblöhnen wird man die Art des Einfitzens wählen. Zu beachten ist, daß die Schnüre lang genug sein müssen, um beim Trocknen das Garn auf den Stangen ordentlich ausbreiten und Schneller neben Schneller legen zu können, damit es leicht und gleichmäßig trocknen kann.

Sind die Schnüre zu kurz, so bleiben darunter leicht feuchte Stellen oder man muß beim Anschütteln die Schnüre aufschneiden, was schon wieder Aufenthalt verursacht. Da beim Passieren von Hand die Schnüre nicht stören, auch wenn sie etwas länger sind, so ist es besser, sie lieber etwas länger zu machen.

Das Fitzen läßt man meist im Akkord ausführen, und da es eine Arbeit ist, die von jugendlichen und weiblichen Arbeitskräften

	M.	Pf.
zu übertragen:	1	95

	M.	Pf.
Übertrag:	1	95
geleistet werden kann, so wären die Kosten bei einem Akkordsatz von 1 Pf. pro 10 Pfd. Garn für die gangbarsten Nummern zwischen 20 und 30 inkl. des verbrauchten Bindfadens mit 25 + 5 Pf. ansetzen	—	30
1 Mann kann in 1/2 Tag das Garn zum Kochen einsetzen und dabei beaufsichtigen, während er das am Tage vorher gekochte Garn spült, abwindet oder schleudert und zum Trocknen schafft. Über Mittag wird abgewässert, Nachmittag die nächste Partie gekocht und die vorhergehende wieder gespült und getrocknet. Er macht somit pro Tag 2 Partien à 250 Pfd., so daß der auf jede Partie entfallende Anteil dem halben Tagelohn entspricht, also 1 Mann à 2 M. 1/2 Tag	1	—
Die Gesamtkosten des Auskochens von 250 Pfd. betragen somit:	3	25

oder pro Pfund Garn 1,3 Pf.

Wie bereits bemerkt, ist der Kohlen-Verbrauch nach den Verhältnissen einer kleinen Färberei, die ohne Dampfkessel mit direkter Ofenheizung beim Kochen und in der Trocknerei arbeitet, bestimmt und bei modern eingerichteten Betrieben noch geringer.

Grundierung.

	M.	Pf.
Ein gewandter Arbeiter kann bei 2maligem Passieren und 2 bezw. 3maligem Winden pro je 2 Pfd. in 50—60 Min. 50 Pfd. Garn grundieren, während bei nur 1maliger Passage für dieses Quantum bereits 30 Min. genügen, so daß eine Post von 250 Pfd. bei nur 1maliger Passage in 2 1/2—3 Std., bei 2maliger Passage in 4 1/2—5 Std. durchgenommen sein kann.		
Während ein Mann auf der Terrine passiert und scharf abwindet, besorgt ein zweiter Arbeiter das Egalisieren, wenn keine Schleuder vorhanden ist; hat man aber eine solche, so muß er das Garn herbeischaffen, die Pakete zur Schleuder bringen, diese Maschine bedienen und das geschleuderte Garn ausschlagen und aufstocken („Anschütteln"). Da das Passieren und Winden eine schwerere Arbeit ist, nehmen wir den Lohn hierfür auch etwas höher und haben somit 2 Mann à 2,50 M. 1/2 Tag . . .	2	50
Bei nur 1maliger Passage und Benutzung der Schleuder kann sogar ein Mann allein ohne Gehilfen die Grundierung fertigstellen, wobei man dann als Lohn etwas mehr — 3 M. — rechnen kann, also für 1/2 Tag	(1	50)
Das Trocknen in einer Kammer mit Ofenheizung erfordert im Winter 75 kg Braunkohlen zu 1 M. pro 100 kg, somit wieder .	—	75
Die Arbeit des Aufhängens, Wendens und Abnehmens der Garne kann ein Mann in der Zeit von 9 Uhr vormittags bis 5 Uhr nachmittags, also in 3/4 Tag besorgen, wobei er nicht über-		
zu übertragen:	3	25

	M.	Pf.
Übertrag:	3	25
mäßig angestrengt ist, so daß wir den Lohn mit 2 M. für $^3/_4$ Tag rechnen können	1	50
Somit betragen die Gesamtkosten der Grundierung inkl. Trocknen:	4	75

sie lassen sich jedoch unter den oben angeführten Umständen reduzieren auf 3,75 M.

Entwicklung.

Das Garn wird von dem Trocknerei-Arbeiter abgenommen, in eine Kiste oder einen Korb gelegt und partienweise, nötigenfalls mit Hilfe des Burschen, welcher dem entwickelnden Arbeiter das grundierte Garn herrichtet und in die Hand gibt, in die Färberei gebracht.

Das Passieren erfolgt wieder 2pfundweise je 2mal hintereinander mit 2 bezw. 3maligem Abwinden, so daß 50 Pfd. wieder 50 bis 60 Min. brauchen und die Partie von 250 Pfd. in $4^1/_2$—5 Std. fertig ist. Wenn $^1/_4$ Std. nach 1 Uhr mit dem Entwickeln begonnen wird, kann die Partie bis 6 Uhr passiert sein.

	M.	Pf.
Arbeitslohn: 1 Mann zu 2,50 und 1 Gehilfe zu 2 M. je $^1/_2$ Tag zusammen	2	25
Somit betragen die Kosten der Entwicklung nur.	2	25

Fertigstellen.

Auf der Wanne sind 50 Pfd. in 6 Min. 3mal gut durchgespült inkl. Aufstellen und Aufschlagen, so daß man für Spülen auf 3 Wannen 18 Min. und für 250 Pfd. $1^1/_2$ Std. braucht.

	M.	Pf.
Rechnet man ferner dazu $^1/_2$ Std. zum Aufstocken, $^1/_2$ Std. zum Abstocken und Schleudern, $^1/_2$ Std., um es wieder aufzustocken. für das Seifen, so gibt dies zusammen 3 Std. oder bei 11stündiger Arbeitszeit $^3/_{11}$ Tag, somit ist der Lohn für 2 Mann à 2 M. .	1	10

Zum Seifen sind erforderlich:

5 kg Schmierseife à 30 Pf. . . . . 1,50 M.
$^1/_2$ kg Solvaysoda à 10 Pf. . . . . 0.05 „

	M.	Pf.
Somit Materialien im Werte von	1	55

Für die zum Erhitzen des Wassers erforderlichen Kohlen ist ein besonderer Betrag nicht angesetzt, weil man die vom Kochkessel und der Kammerheizung abziehende Wärme noch zur Gewinnung der nötigen Menge von 2000—2500 l heißem Wasser von 50° R. benutzen und bei Dampfheizung das kochende Kondenswasser verwenden kann.

Das Seifen kann auf 2—3 Wannen gleichzeitig erfolgen. Das Garn wird von zwei Arbeitern auf den Wannen abwechselnd nachgezogen und bleibt $^1/_2$ Std. auf der Seife, so daß in 1 Std.

	M.	Pf.
zu übertragen:	2	65

	M.	Pf.
Übertrag:	2	65
alle 3 Seifwannen fertig sind; dann folgt ein warmes Spülbad auf der Wanne, was wir gleichfalls für 3 Wannen und 83 bis 84 Pfd. zusammen mit 1/2 Std. rechnen können. Abstocken und Schleudern nimmt eine weitere halbe Stunde in Anspruch, dann folgt das Fertigwaschen entweder auf einer Waschmaschine, am Bach oder wieder auf 2maligem frischen Wasser in der Wanne, wofür wir inkl. des erforderlichen Aufstockens 3/4 Std. rechnen können. Zuletzt folgt nochmaliges Abstocken, Schleudern oder Abwinden und Transport zum Trocknen, wofür wir nochmals 3/4 Std. ansetzen können, so daß das Seifen und die weitere Fertigstellung ca. 3 1/2 Std. erfordert und wir 2 Mann à 2 M. für 1/3 Tag zu rechnen haben	1	30
Der Bursche, welcher die Trockenkammer besorgt, hat noch 1/4 Tag mit dem Aufhängen des nassen, fertigen Rot und mit dem Abnehmen des bereits trockenen Garnes zu tun, also haben wir noch 1 Mann à 2 M. 1/4 Tag	—	50
Der Kohlen-Verbrauch zum Trocknen beträgt wieder 75 kg Braunkohle (was sich im Sommer ganz oder teilweise ersparen läßt)	—	75
Somit betragen die Kosten der Fertigstellung:	5	20
Die Arbeitsspesen bestehen für 250 Pfd. Garn aus:		
Kosten für Abkochen und Trocknen des Kochgarnes	3	25
Kosten für Grundieren und Trocknen des grundierten Garnes	4	75
Kosten für das Entwickeln	2	25
Kosten für das Fertigstellen und Trocknen exkl. Packen des fertigen Garnes	5	20
Die gesamten Arbeitsspesen inkl. Verbrauch an Kohlen und Seife, jedoch ohne Verpackung der Garne und ohne allgemeine Verwaltungskosten (Regie) und Amortisation der Färberei, betragen demnach für die Partie von 250 Pfd.	15	45
oder auf 1 Pfd. Garn gerechnet 6,2 Pf.		
Bei rationeller Arbeit läßt sich aber an den Löhnen immer noch einiges ersparen und im Sommer auch an Kohlen zum Trocknen, indem man das fertige Rot an der Luft trocknet oder in die warmen Kammern über Nacht einhängt. Ebenso kann man das Kochgarn trocknen.		
Die Kosten des Abkochens betragen dann nur inkl. Trocknen . .	2	50
Bei Verwendung einer Zentrifuge und nur 1maligem Passieren genügt ein Arbeiter, welcher damit in 3 Std. fertig ist und die Schleuder selbst besorgen kann, so daß man zu rechnen hat 1 Mann à 2,50 M. durch 1/3 Tag	—	83
Mit dem Anschütteln, Einhängen und Wenden der Garne hat ein Bursche höchstens 1/3 Tag zu tun, was bei einem Lohne von 2 M. beträgt	—	67
zu übertragen:	4	—

	M.	Pf.
Übertrag:	4	—
Der Kohlenverbrauch von 75 kg bleibt derselbe und kostet wieder	—	75
Die Arbeit beim Entwickeln ist für den Färber 1 Mann à 2,50 M. für $^1/_2$ Tag	1	25
Der Gehilfe hat auch das Abnehmen der getrockneten Garne und das Herbeischaffen zu besorgen und kostet beim Lohne von 2 M. pro $^1/_2$ Tag	1	—
Das Aufstocken dauert $^1/_2$ Std., das Waschen kann auf 3 Wannen in 1 Std. fertig sein. Rechnet man nun für Abstocken, Schleudern und wieder Aufstocken nochmals $^3/_4$ Std., so haben wir zusammen $2^1/_4$ Std. oder nahezu $^1/_5$ Tag, so daß wir zu rechnen haben 2 Mann à 2 M. $^1/_5$ Tag	—	80
Seifen-Material	1	55
noch außerdem 50 kg Kohle zum Erwärmen des Wassers	—	50
Dauer des Seifens $^1/_2$ Std. pro Wanne, zusammen 1 Std., warmes Spülbad wieder $^1/_2$ Std.		
Sehen wir nun, wie es meist geschieht, hier vom Schleudern ab und spülen noch auf 2 Wannen in einer weiteren Stunde, so brauchen wir endlich zum Abstocken, Schleudern und Einhängen zum Trocknen 1 Std., so daß die beiden Leute noch in $^1/_2$ Std. die getrocknete frühere Partie abnehmen können. Wir haben 2 Mann à 2 M. 4 Std.	1	45
Kohlen zum Trocknen des fertigen Garnes entfallen, wenn man im Sommer an der Luft trocknet oder das Garn über Nacht in die noch warme Hänge bringt; sonst können wir 50 kg rechnen	—	50
Die Spesen sinken unter diesen Verhältnissen auf:	11	80

oder pro Pfund Garn auf 4,7 Pf.

Wir können daher für Handarbeit in Posten von ca. 250 Pfd. die Arbeitsspesen auf Grund der angenommenen Lohnsätze mit $4^1/_2$ bis 6,2 Pf. pro Pfund Garn ansetzen. Wenn man nun, wie ich dies schon früher erwähnt habe, anstatt 2 Pfd. jedesmal etwas mehr, etwa 2,4 Pfd. passieren läßt, so reduzieren sich diese Arbeitslöhne weiter bis auf 5,2 bezw. 3,7 Pf. Wir können daher durchschnittlich die Arbeitskosten mit 6 Pf. pro Pfund Garn annehmen, wobei wir sicher sind, nicht zu niedrig gerechnet zu haben; doch ist es natürlich in jedem Falle Aufgabe des betreffenden Fabrikanten, die seinen Lohnsätzen und sonstigen Verhältnissen entsprechende genaue Größe der Arbeitsspesen nach dem hier gegebenen Schema zu bestimmen.

2. Arbeitskalkulation für 500 Pfd. Garn mit Passiermaschine, Zentrifuge, kontinuierlicher Trocken- und Waschmaschine.

Auskochen für 500 Pfd.	M.	Pf.
Materialienverbrauch.		
5 l = ca. 7 kg Natronlauge 40° Bé. à 13 Pf.	—	90
Kohlenverbrauch, ermittelt aus dem beim Arbeiten in einem Kocher mit geschlossener Schlange gewonnenen Kondenswasser, welches ergibt, daß zum Anwärmen der Kochbrühe und zum Kochen von 500 Pfd. Garn in ca. 800 l Wasser ca. 210 kg Dampf, entsprechend 34 kg Steinkohlen à 1,50 M. erforderlich sind . . .	—	50
Für das Trocknen konnte der Dampfbedarf einer Hartmannschen Maschine leider nicht direkt bestimmt werden, dagegen konnte durch Messung des Kondenswassers ermittelt werden, daß zum Trocknen von 500 Pfd. geschleudertem Garn in einer allseitig frei stehenden Hänge mit guter Ventilation durch 3½ Std. bei 70° C. 585 kg Dampf verbraucht wurden, was einer Kohlenmenge von 80 kg entspricht.		
Da bei der Hartmannschen Maschine die Trockendauer eher eine geringere ist und durch die Windflügel eine bessere Ausnutzung der Wärme stattfindet, können wir, ohne fürchten zu müssen, zu wenig gerechnet zu haben, auch für das Trocknen in der Maschine dieses Kohlenquantum rechnen und haben somit 80 kg Steinkohlen zu 1,50 M. pro 100 kg	1	20
Die Materialkosten beim Abkochen und Trocknen sind also:	2	60
Arbeitskosten.		
Wenn das Garn auf einer windenden Passiermaschine behandelt werden soll, ist beim Fitzen zu beachten, daß lange und herabhängende Fitzschnüre sich in der Maschine leicht um die Spulen wickeln und entweder zerrissen werden oder aber Störungen und Aufenthalte verursachen.		
Man muß daher den Fitzfaden ein- oder allenfalls zweischnellerig in derselben Weise durchschlingen, wie dies für Türkischrotgarn der Fall ist, weshalb man hier auch einen höheren Akkordsatz rechnen muß, und wir können für gangbare Nummern zwischen 20 und 30 mit Rücksicht auf den Mehrverbrauch an Bindschnur die Kosten des Einfitzens rechnen mit 3 Pf. pro 10 Pfd. Garn, somit pro 500 Pfd.	1	50
Obwohl man es in der Praxis meist vorziehen wird, einen Kocher für 1000 Pfd. zu benutzen und immer gleichzeitig zwei Partien zu kochen, weil man dabei ökonomischer arbeitet und die Zeit besser ausnutzen kann, wollen wir uns für die Zwecke der Kalkulation auf die Kochung jeder Partie für sich beschränken.		
Für das Einsetzen des Garnes, Beaufsichtigung des Kochers, Abwässern und Herausnehmen des Garnes können wir rechnen 1 Mann à 2 M. ½ Tag	1	—
zu übertragen:	2	50

	M.	Pf.
Übertrag:	2	50
Ferner Schleudern $^{3}/_{4}$ Std., Waschen auf der Maschine $1^{1}/_{2}$ Std., nochmals Schleudern und Transport zum Trocken ebenfalls $^{3}/_{4}$ Std., zusammen 4 Std., also 1 Mann à 2 M. $^{4}/_{11}$ Tag . . .	—	70
Somit haben wir Arbeitsspesen beim Fitzen und Auskochen:	3	20
Die Gesamtkosten des Auskochens exkl. Trocknen sind daher:	5	80
Die Arbeitskosten der Trocknerei müssen wir hier anders ermitteln. Sobald das geschleuderte und grundierte Garn in die Trocknerei geliefert wird, muß die Maschine bereit sein, mit dem Einhängen zu beginnen, so daß, wenn das Garn ca. 2—3 Std. in der Maschine bleibt, noch vormittags grundiertes Garn trocken ist, damit nachmittags ohne Aufenthalt mit dem Entwickeln begonnen werden kann. Nach Beendigung der Partie kann das abgekochte Garn, welches für den folgenden Tag bestimmt ist, die Maschine passieren. Zuletzt, gegen Abend, wenn sie schon nicht mehr so heiß ist, trocknet man darin noch das inzwischen fertiggestellte Rot vom vorhergehenden Arbeitstage, so daß die Maschine, welche von 2 Leuten bedient wird, zu allen drei Trockenoperationen dient. Nachdem das Trocknen der Grundierung die Maschine ungefähr $^{1}/_{2}$ Tag in Anspruch nimmt, während man das Trocknen von Kochgarn und fertigem Rot auf je $^{1}/_{4}$ Tag schätzen kann, haben wir auch den Arbeitslohn in diesem Verhältnisse zu teilen und es entfällt vom Lohn der 2. Mann à 2 M., somit auf das Trocknen des Kochgarnes nur der vierte Teil mit . .	1	—
(Den Kohlenbedarf haben wir bereits gerechnet.)		
Die Kosten des Fitzens, Auskochens und Trocknens der Garne betragen daher für eine Post von 500 Pfd.	6	80
oder pro Pfund Garn 1,36 Pf.		
Somit arbeitet man hier trotz der 3fachen Fitzlöhne nicht teurer als im vorigen Falle.		

Grundierung.

	M.	Pf.
Da man mit 200 l Grundierbrühe auskommen muß, wird man, wenn die benutzte Passiermaschine einen größeren Trog hat, wie z. B. die Hauboldsche Maschine, und man das Volumen der Standflotte nicht unter 24 l reduzieren kann, zuletzt nur einseitig arbeiten. Zur Bedienung der Maschine sind 2 Mann erforderlich, welche, wenn nötig, auch das Garn zur Wiedergewinnung der Flotte scharf nachwinden können, sofern man nicht die Maschine so stark winden lassen will und keine eigene Schleuder hat, die eine Wiedergewinnung der Brühe gestattet.		
Die Bedienung der Maschine erfordert 2 Mann à 2 M. $^{1}/_{2}$ Tag .	2	—
Ferner ein Gehilfe zum Herbeischaffen des Kochgarnes, zum Schleudern der Pakete und Transport derselben in die Trocknerei à 2 M. $^{1}/_{2}$ Tag	1	—
zu übertragen:	3	—

	M.	Pf.
Übertrag:	3	—
Zur Bedienung der Trockenmaschine 2 Mann à 2 M. 1/2 Tag . .	2	—
Den Kohlenverbrauch rechnen wir wieder mit 80 kg zu 1,50 M.	1	20
Die Kosten der Grundierung inkl. Trocknen stellen sich auf:	6	20

Entwicklung.

	M.	Pf.
Die Dauer dieser Manipulation beträgt ca. 4 1/4 Std.		
Zur Bedienung der Passiermaschine wieder 2 Mann à 2 M. 1/2 Tag .	2	—
Ferner wieder ein Gehilfe à 2 M. 1/2 Tag	1	—
Dieser Gehilfe hat das Garn aus der Trocknerei herbeizuschaffen, die Pfunde vorzubereiten und sie den beiden Entwicklern in die Hand zu geben, sowie dafür zu sorgen, daß die Passiermaschine ohne störenden Aufenthalt laufen kann.		
Die Arbeitslöhne beim Entwickeln sind somit:	3	—

Fertigstellen.

	M.	Pf.
Der Transport zur Waschmaschine, das Waschen und Schleudern kann von einem Arbeiter zu 2 M. in 1/2 Tag besorgt werden .	1	—
Das Seifen kann am folgenden Tag vorgenommen werden. Man seift auf 5 Posten zu je 100 Pfd.		
Der Materialienverbrauch ist 10 kg Schmierseife à 30 Pf. . 3,00 M.		
1 kg Solvaysoda à 10 Pf. . 0,10 „		
zusammen:	3	10
Von einer besonderen Berechnung des Kohlenbedarfes zum Anwärmen der Seifenbäder können wir absehen, da man dazu das kochende Kondenswasser von der Trockenmaschine benutzen kann.		
Die Arbeit beim Seifen erfordert folgende Manipulationen: Aufstocken der ersten 100 Pfd. 15 Min.; indessen kann die Seifenwanne mit heißem Wasser gefüllt bezw. angewärmt sein. Das Garn bleibt unter öfterem Nachziehen 1/2 Std. auf der Wanne, wobei die Arbeiter bereits das Aufstocken der folgenden 100 Pfd. vornehmen können, sowie auch die zweite Wanne zum Seifen vorbereiten und sofort, nachdem die erste Partie aufgeschlagen ist, die zweiten 100 Pfd. auf der zweiten Wanne aufgestellt werden können. Indessen ist die erste Seifwanne entleert und mit warmem Wasser gefüllt, um die erste Partie darauf dreimal durchschweifen zu können, was ca. 10 Min. erfordet, so daß neben dem Nachziehen der 2. Partie auch schon die dritte aufgestockt und nach dem Ablassen des Spülbades die erste Wanne schon wieder zum Seifen der dritten Partie vorbereitet werden kann. Es wird also jede halbe Stunde eine Post von 100 Pfd. fertig, so daß wir in 5/2 Std. alle 500 Pfd. geseift haben und in 3 Std. auch die letzte Post warm gespült ist.		
zu übertragen:	4	10

	M.	Pf.
Übertrag:	4	10
Wir haben somit 2 Mann à 2 M. 3 Std.	1	10
Ein dritter Arbeiter kann gleichzeitig die warm gespülten Partien abstocken, schleudern und zur Waschmaschine schaffen, was zusammen auch 3 Std. erfordert; dann braucht er zum Waschen und Schleudern weitere 2 Std. und für den Transport zur Trockenmaschine können wir noch $^1/_2$ Std. rechnen, also 1 Mann à 2 M. $^1/_2$ Tag	1	—
Den Kohlenverbrauch beim Trocknen in der Maschine nehmen wir mit 80 kg	1	20
und den Arbeitslohn für dieselbe, wie oben ermittelt, mit . .	1	—
Die Fertigstellung kostet uns hiermit:	8	40
Somit stellen sich die Kosten bei 500 Pfd. und Maschinenbetrieb:		
Vorbereitung, Fitzen, Auskochen und Trocknen	6	80
Grundieren und Trocknen	6	20
Entwicklung	3	—
Fertigstellen und Trocknen	8	40
Gesamtkosten pro Partie:	24	40

oder pro Pfund Garn 4,8 Pf., also um 1,3 Pf. billiger als bei Handarbeit. Mit 5 Pf. haben wir daher die Spesen reichlich gedeckt.

3. Arbeitskalkulation für 200—400 Pfd. Garn bei Verwendung der Timmerschen Passiermaschine, Zentrifuge und Kammertrocknung.

Wie bereits bemerkt, zeichnet sich die Timmersche Maschine einerseits durch die billigen Anschaffungskosten, andererseits auch durch den geringen Bedarf an Standflotte aus und kann daher schon bei einer kleineren Produktion vorteilhaft mit der Handarbeit in Konkurrenz treten. Angenommen ist ferner, daß die Zentrifuge in demselben Raume und die Trockenhänge unmittelbar daneben ist.

Vorbereitung und Auskochen.

	M.	Pf.
Da die Maschine nicht windet, braucht man nicht die teure Fitzung wie für Türkischrot anzuwenden, sondern es genügt, wenn man die Schnüre in der Mitte der halbpfündigen Strähne einmal durchschlingt, nötigenfalls dort einen Knoten macht. Wir können daher den Akkordsatz mit 2 Pf. pro 10 Pfd. ansetzen und haben dann für 400 Pfd. inklusive Bindfaden ca.	—	90
Kosten des Abkochens und Trocknens pro 400 Pfd:		
4 l 40grädige Lauge = 5,5 kg à 13 Pf.	—	72
ca. 27 kg Steinkohle zum Kochen	—	40
zu übertragen:	2	02

	M.	Pf.
Übertrag:	2	02
ca. 64 kg Kohle zum Trocknen	—	96
Arbeitslohn: Ein Arbeiter wird in 1 Tag 1 Partie à 400 Pfd. kochen und, während die eine kocht, die vorhergehende spülen, schleudern, zum Trocknen einhängen und das trockene Garn abnehmen können, also haben wir pro Partie den Lohn für 1 Tag	2	—
Somit kostet uns die Vorbereitung des Garnes (rund 5 M.): oder pro Pfund 1,25 Pf.	4	98

Grundierung.

	M.	Pf.
Die doppeltwirkende Maschine wird hierbei von nur einem Arbeiter bedient, der zum Schleudern und für den Transport des Garnes noch einen Gehilfen hat. Man passiert nur einmal und quetscht gut aus, wobei die Maschine in der gewöhnlichen Ausführung auf beiden Seiten zusammen 100 Pfd. Garn stündlich liefert. Zum Anschütteln, Einhängen und Wenden der Garne in der Kammer ist hierbei kein weiterer Arbeiter nötig, da der Gehilfe zwischen dem Schleudern der einzelnen Partien diese Manipulationen besorgen kann, wobei ihm der erste Arbeiter nach der letzten Post hilft, so daß alles noch vor Mittag in die Hänge kommt.		
Wir haben also Arbeitslohn für 2 Mann à 2 M. 1/2 Tag	2	—
Kohlenverbrauch zum Trocknen wieder ca. 64 kg Steinkohle à 1,50 M.	—	96
Gesamtkosten der Grundierung für 400 Pfd.:	2	96

Entwickeln.

	M.	Pf.
Während der erste Arbeiter die Flotte fertig macht und die Tröge der Maschine füllt, nimmt der Gehilfe 50—100 Pfd. Garn ab, so daß um 1/2 2 Uhr mit dem Entwickeln begonnen werden kann. Hierbei muß der Gehilfe das Auflegen des Garnes auf der einen Seite der Maschine mit besorgen, damit man zwei Spiele geben kann, indem man das Garn passiert, einmal kurz abquetscht, nochmals passiert und dann scharf abquetscht. Trotzdem muß man sehen, daß wieder stündlich 100 Pfd. Garn fertig werden, was dadurch möglich ist, daß beide Seiten gleichzeitig bedient werden, während beim Grundieren eine Seite nach der anderen aufgelegt und abgenommen wird, so daß die Pausen jetzt nur halb so lang sind. Dazwischen muß der Gehilfe wieder von Zeit zu Zeit trockenes Garn abnehmen oder aber noch besser, beide Leute unterbrechen nach je 100 Pfd. auf kurze Zeit den Gang der Maschine und nehmen gemeinsam ab. Auf jeden Fall können 400 Pfd. in 4 Std. — also um 1/2 6 Uhr — entwickelt sein. Während der übrigbleibenden Zeit hat der Gehilfe alles zu reinigen und in Ordnung zu bringen, der Färber dagegen muß wieder die Materialien für den folgenden Tag abwiegen und vorbereiten. Wir haben also		
den Lohn für 2 Mann à 2 M. 1/2 Tag als Entwicklungskosten .	2	—

Fertigstellen.

	M.	Pf.
Wenn auf der Wanne gewaschen werden muß, sind wieder zwei Wannen nötig. Das dreimalige Durchschweifen von 100 Pfd. auf der Wanne dauert inkl. Aufschlagen 10 Min., daher für dreimaliges Wechseln des Wassers 30 Min.; ferner für das Aufstocken $^1/_4$ Std. und für Abstocken und Schleudern ebenfalls $^1/_4$ Std., so daß in 1 Std. auch wieder die entwickelten 100 Pfd. zum Seifen bereit sein können. Man hat somit 2 Mann à 2 M. 4 Std.	1	45
Am nächsten Tage kann dann sofort mit dem Aufstocken zum Seifen begonnen werden. Wir brauchen wieder zum Seifen und dem nachherigen warmen Spülen, sowie zum Aufstocken der folgenden Post pro 100 Pfd. je 1 Std., wobei aber, während eine Post auf der Seife nachgezogen wird, die vorhergehende gespült und die nächste vorbereitet wird, so daß die 400 Pfd. in $2^1/_2$ Std. geseift und warm gespült sind. Nun erhält jede Post noch zwei kalte Spülbäder auf der Wanne, was je 20 Min. dauert, so daß in 4 Std. die Partie geseift und fertig gewaschen sein kann. Ferner brauchen wir: 8 kg Seife à 30 Pf. . . . . . . 2,40 M. 0,800 kg Soda à 10 Pf. . . . . . . 0.08 „	2	48
Das Schleudern von 400 Pfd. kann in $^3/_4$ Std. fertig sein, wobei ein Arbeiter das Abstocken besorgt, während der andere das geschleuderte Garn zum Trocknen bringt. Das Anschütteln kann weiter von den 2 Leuten in $^3/_4$ Std. und das Einhängen in einer halben Stunde beendet werden, worauf sie dann noch eine halbe Stunde Zeit haben, die fertige trockene Partie vom vorhergehenden Tage abzunehmen und in die Packerei zu schaffen, um dann wieder mit dem Waschen der folgenden Partie zu beginnen. Wir brauchen also für die gesamte Fertigstellung 2 Mann à 2 M. 1 Tag und haben für die weiteren $6^1/_2$ Std.	2	65
Wenn wir wieder 64 kg Steinkohlen zum Trocknen rechnen . .	—	96
und ferner zum Anwärmen von 4000 l Wasser auf 60° C. und 4000 l auf 48° C. weitere 40 kg Kohlen annehmen	—	60
so stellt sich die Fertigstellung insgesamt auf:	8	14
Die Arbeitsspesen für die Partie sind:		
Vorbereitung, Auskochen und Trocknen	4	98
Grundieren und Trocknen	2	96
Entwicklung	2	—
Fertigstellen	8	14
Gesamtkosten pro Partie von 400 Pfd.:	18	08

oder für 1 Pfd. = 4,52 Pf.

Hat man Posten von nur 200 Pfd., so arbeitet man auf der Maschine nur einseitig und braucht dann zum Grundieren und Entwickeln einen Mann den ganzen Tag und zum Schleudern, Aufhängen und Abnehmen einen Gehilfen nur $^1/_2$ Tag; ferner zum Fertigstellen 2 Mann $^1/_2$ Tag, so daß die Spesen nur um 1 M. höher sind als die Hälfte der für 400 Pfd. ermittelten. Sie betragen dann pro 200 Pfd. Garn 10 M. = 5 Pf. pro Pfund, so daß man schon

	M.	Pf.
bei so kleinen Mengen durch Anwendung der Maschine einen Vorteil hat, ganz abgesehen von der Ersparnis an Gummihandschuhen, die beim Handbetrieb eine ganz ansehnliche Ausgabe verursachen. Wir kommen hier in den Spesen auch deshalb niedriger, weil wir die Nachbehandlung durch Weglassen des Schleuderns nach dem heißen Spülbad vereinfacht haben.		

4. Arbeitskalkulation für eine Produktion von 1000 Pfd. mit Passiermaschine nach verbessertem Timmerschen System, Zentrifuge, Trockenmaschine von Hartmann und Sulzerscher Waschmaschine.

	M.	Pf.
Vorbereitung und Auskochen.		
Bezüglich des Fitzens gilt hier der gleiche Akkordsatz wie im vorigen Falle und wir nehmen daher auch 2 Pf. pro 10 Pfd., so daß wir inkl. Verbrauch an Bindfaden rechnen können . .	2	25
Der Materialien-Verbrauch beim Kochen beträgt:		
10 l = ca. 14 kg Natronlauge 40° Bé. à 13 Pf..	1	82
Kohlenbedarf zum Kochen 67 kg Steinkohle à 1,50 M. pro 100 kg	1	—
Für die Bedienung des Kochers genügt ein Mann, dem ein zweiter Arbeiter hilft, das Garn hinzuschaffen und das gekochte Garn zu waschen, schleudern und zum Trocknen zu bringen, wozu 1/2 Tag ausreicht, so daß wir 1 Mann 1 Tag und 1 Mann 1/2 Tag brauchen, also an Lohn zusammen	3	—
In der Trocknerei brauchen wir in diesem Falle drei Leute und haben hier 1/4 ihres Tagelohnes mit.	1	50
Den Kohlenverbrauch zum Trocknen rechnen wir 160 kg Steinkohle	2	40
Somit kostet die Vorbereitung:	11	97
Grundierung.		
Grundierung, Schleudern und Transport zum Trocknen 3 Mann 1/2 Tag	3	—
Trocknen 3 Mann 1/2 Tag	3	—
Kohlenbedarf zum Trocknen 160 kg Steinkohle	2	40
Kosten der Grundierung:	8	40
Entwicklung.		
3 Mann 1/2 Tag	3	—
Fertigstellung.		
Waschen und Schleudern 1 Mann 1/2 Tag	1	—
Seifen: Verbrauch an 20 kg Schmierseife und 2 kg Soda	6	20
Arbeitslohn 2 Mann à 2 M. 6 Std..	2	20
Hierbei ist vorausgesetzt, daß 2 Mann auf 2 Wannen das Seifen und Spülen im warmen Wasser vornehmen; sie brauchen für 1000 Pfd. doppelte Zeit als im früheren Falle für 500 Pfd. Garn.		
zu übertragen:	9	40

	M.	Pf.
Übertrag:	9	40
Mit dem Abstocken, Schleudern, Waschen auf der Maschine, abermaligem Schleudern und Transport zum Trocknen haben wieder 2 Mann $^1/_2$ Tag zu tun	2	—
Letztes Trocknen, Arbeitslohn für 3 Mann $^1/_4$ Tag	1	50
Kohlenverbrauch 160 kg Steinkohle	2	40
Kosten der Fertigstellung:	15	30
Die Spesen beim Färben von 1000 Pfd. bestehen somit aus folgenden:		
Kosten der Vorbereitung	11	97
Kosten der Grundierung und Trocknen	8	40
Kosten der Entwicklung	3	—
Kosten der Fertigstellung	15	30
Gesamtkosten pro 1000 Pfd. . . . . oder pro Pfund 3,9 Pf., fast 4 Pf.	38	67

Nun hätten wir noch die Spesen für das Einpacken der Garne zu rechnen, aber dieselben sind sehr verschieden, je nach den besonderen Verhältnissen. Wenn man das Garn für den Bedarf einer eigenen Weberei färbt, wobei nur je 10 Pfd. zusammengelegt und durch zwei herumgeschlungene Schneller gehalten werden, um das Garn so ins Magazin abliefern zu können, sind sie naturgemäß kleiner als wenn man für Versand und für Händler arbeitet. Im letzteren Falle muß das Garn zu 10 oder auch 5 Pfd. in lange Pakete oder kurze Bündel gepreßt und mit Kartonbeilagen und Schnüren versehen, in Papier eingeschlagen und mit verschiedenen Qualitätsmarken, Bildern und Stempeln bezeichnet werden, wodurch sich die Packungskosten bedeutend erhöhen.

Demgemäß muß es in jedem Falle Aufgabe des betreffenden Fabrikanten sein, diesen Betrag, welcher ja nicht von der Farbe abhängt, auf Grund seiner Verhältnisse zu ermitteln und zu den von uns hier berechneten Spesen zu addieren, um seine tatsächlichen Selbstkosten kennen zu lernen.

Weiter kommen noch in Betracht die Frachten und sonstigen Transportspesen für Roh- und Farbgarne, endlich Amortisation der Anlage, allgemeine Verwaltungskosten (Regie), worin auch der Lohn oder Gehalt für den Färbermeister enthalten ist, ebenfalls lauter Posten, die sich allgemein nicht berechnen lassen.

In den folgenden Tabellen gebe ich noch eine übersichtliche Zusammenstellung der Arbeits- und Materialkosten für die wichtigsten Entwickler. Bei dem Materialien-Verbrauch ist auf den Umstand Rücksicht genommen, daß derselbe auch von der Arbeitsweise abhängig ist, z. B. von der Größe der Standflotte und Nachbesserung bei Passiermaschinen. Erst aus der Summe von Material- und Arbeitskosten kann man ein richtiges Bild darüber gewinnen, wie man am rationellsten arbeitet.

5. Material-Preise der für Azofarben gebrauchten Chemikalien.

Für die Grundierung:	Beta-Naphthol	0,80	M.	pro	Kilo.
	Beta-Naphthol R	1,10	„	„	„
	Nuanciersalz	4,00	„	„	„
	Alpha-Naphthol	1,30	„	„	„
	Natronlauge 40° Bé.	0,13	„	„	„
	Türkischrotöl 60 %ig	0,50	„	„	„
	Rizinus-Natron-Seife (Dr. W.)	0,38	„	„	„
	Leim	0,60	„	„	„
Für die Entwicklung:	Paranitranilin-Pulver	2,00	„	„	„
	Nitrosamin-Teig	0,90	„	„	„
	Azophorrot PN	1,25	„	„	„
	Nitrazol C	1,25	„	„	„
	Metanitranilin	6,00	„	„	„
	Azophororange MN	1,40	„	„	„
	Beta-Naphthylamin	2,75	„	„	„
	Alpha-Naphthylamin	0,80	„	„	„
	Salzsäure 22° Bé.	0,06	„	„	„
	Schwefelsäure 66° Bé.	0,10	„	„	„
	Schwefelsaure Tonerde	0,15	„	„	„
	Natriumnitrit	0,60	„	„	„
	Essigsaures Natron	0,40	„	„	„
	Borax	0,40	„	„	„
	Dextrin	0,25	„	„	„
	Eis	0,03	„	„	„
Zum Fertigstellen:	Schmierseife	0,30	„	„	„
	Soda	0,10	„	„	„
	Chlorkalk	0,13	„	„	„

6a. Tabelle der Gesamtkosten für 250 Pfd. Partien (Handarbeit) pro Pfund

Qualität und Stärke der Farbe:		I normal	I — 1/11	I — 2/11	I — 3/11	I — 4/11
Paranitranilin.						
Diazotiert mit Salzsäure und Acetat-Überschuß.	Grundierung I. Pf.	3,2	2,9	2.6	2.3	2.04
	Entwicklung I. Pf.	4,4	4	3,7	3.3	3
	Material . . . . Pf.	7.6	6.9	6.3	5.6	5
	Arbeit. . . . . . Pf.	6	6	6	6	6
	Summe	13,6	12,9	12.3	11.6	11
Diazotiert mit Salzsäure und reduziertem Acetat	Grundierung I. Pf.	3,2	2,9	2,6	2.3	2.04
	Entwicklung I. Pf.	4	3,7	3,4	3.1	2.7
	Material . . . . Pf.	7.2	6,6	6	5.4	4.74
	Arbeit. . . . . . Pf.	6	6	6	6	6
	Summe . . . . . Pf.	13.2	12.6	12	11,4	10.75
Nitrosamin (*BASF*).						
Lösung mit Salzsäure und Acetat-Überschuß.	Grundierung I. Pf.	3.2	2,9	2.6	2.3	2.04
	Entwicklung I. Pf.	6.85	6,3	5.7	5.1	4.5
	Material . . . . Pf.	10,1	9,2	8.3	7,4	6.5
	Arbeit. . . . . . Pf.	6	6	6	6	6
	Summe . . . . . Pf.	16,1	15,2	14.3	13.4	12.5
Lösung mit Salzsäure und reduziertem Acetat.	Grundierung I. Pf.	3.2	2,9	2.6	2.3	2.04
	Entwicklung I. Pf.	6.6	6	5.5	4.9	4.3
	Material . . . . Pf.	9.8	8.9	8.1	7.2	6,34
	Arbeit. . . . . . Pf.	6	6	6	6	6
	Summe . . . . . Pf.	15.8	14.9	14.1	13.2	12.34
Lösung mit Schwefelsäure und reduziertem Acetat.	Grundierung I. Pf.	3,2	2,9	2,6	2.3	2,04
	Entwicklung I. Pf.	6.5	5.9	5.4	4,9	4.3
	Material . . . . Pf.	9,7	8,8	8	7,2	6,34
	Arbeit. . . . . . Pf.	6	6	6	6	6
	Summe . . . . . Pf.	15,7	14,8	14	13,2	12,34
Lösung mit Schwefelsäure und Tonerdesulfat als Azophorersatz ohne Acetat.	Grundierung I. Pf.	3.2	2,9	2.6	2.3	2,04
	Entwicklung I. Pf.	6.6	6	5,5	4.9	4,4
	Material . . . . Pf.	9,8	8.9	8,1	7.2	6,4
	Arbeit. . . . . . Pf.	6	6	6	6	6
	Summe . . . . . Pf.	15,8	14,9	14,1	13,2	12,4
Als Azophorersatz mit Boraxzusatz ca. 0,1 Pf. mehr . .		15,9	15,1	14,2	13,3	12,5

6b. Tabelle der Gesamtkosten für 500 Pfd. Partien (Passiermaschine) pro Pfund.

	Qualität und Stärke der Farbe:	I normal	I — 1/11	I — 2/11	I — 3/11	I — 4/11
	Para-Nitranilin.					
Diazotiert mit Salzsäure und Acetat-Überschuß.	Grundierung I . Pf.	3.1	2.8	2,5	2.2	1,9
	Entwicklung I . Pf.	4.2	3.8	3.5	3,1	2,8
	Material . . . . Pf.	7.3	6,6	6	5,3	4,7
	Arbeit . . . . . . Pf.	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	12.3	11.6	11	10,3	9,7
Diazotiert mit Salzsäure und reduziertem Acetat.	Grundierung I . Pf.	3,1	2.8	2.5	2,2	1,9
	Entwicklung I . Pf.	3,8	3,5	3.2	2,9	2,6
	Material . . . . Pf.	6,9	6,3	5,7	5,1	4,5
	Arbeit . . . . . . Pf.	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	11,9	11,3	10,7	10,1	9,5
	Nitrosamin (*BASF*).					
Lösung mit Salzsäure und Acetat-Überschuß.	Grundierung I . Pf.	3.1	2.8	2,5	2,2	1,9
	Entwicklung I . Pf.	6.5	6	5.4	4,9	4,3
	Material . . . . Pf.	9.6	8,8	7,9	7,1	6,2
	Arbeit . . . . . . Pf.	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	14.6	13,8	12,9	12,1	11,2
Lösung mit Salzsäure und reduziertem Acetat.	Grundierung I . Pf.	3.1	2.8	2,5	2.2	1,9
	Entwicklung I . Pf.	6,3	5,8	5,2	4,7	4,2
	Material . . . . Pf.	9.4	8.6	7.7	6,9	6,1
	Arbeit . . . . . . Pf.	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	14.4	13,6	12.7	11,9	11,1
Lösung mit Schwefelsäure und reduziertem Acetat.	Grundierung I . Pf.	3.1	2.8	2.5	2,2	1,9
	Entwicklung I . Pf.	6.2	5.7	5.2	4.7	4,2
	Material . . . . Pf.	9.3	8.5	7,7	6,9	6,1
	Arbeit . . . . . . Pf.	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	14.3	13.5	12.7	11,9	11,1
Lösung mit Schwefelsäure und Tonerdesulfat als Azophorersatz ohne Acetat.	Grundierung I . Pf.	3.1	2.8	2.5	2,2	1,9
	Entwicklung I . Pf.	6.3	5.7	5.2	4,7	4,2
	Material . . . . Pf.	9.4	8.5	7.7	6,9	6,1
	Arbeit . . . . . . Pf.	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	14.4	13,5	12,7	11,9	11,1
Als Azophorersatz mit Boraxzusatz ca. 0,1 Pf. teurer .		14.5	13,7	12.8	12	11,2

6c. Tabelle der Gesamtkosten für Azophorrot PN.

	Qualität und Stärke der Farbe:	I normal	I — 1/11	I — 2/11	I — 3/11	I — 4/11
Bei 250 Pfd. Partien, Handarbeit pro Pfund.	Grundierung I. Pf.	3.2	2,9	2,6	2.3	2.04
	Entwicklung I. Pf.	6.3	5,7	5,2	4.7	4.2
	Material . . . . Pf.	9,5	8,6	7.8	7	6.25
	Arbeit. . . . . . Pf.	6	6	6	6	6
	Summe . . . . . Pf.	15,5	14,6	13.8	13	12,25
Bei 500 Pfd. Partien, Passiermaschine pro Pfund.	Grundierung I. Pf.	3,1	2,8	2.5	2.2	1.9
	Entwicklung I. Pf.	6	5,5	5	4.5	4
	Material . . . . Pf.	9,1	8,3	7.5	6,7	5,9
	Arbeit. . . . . . Pf.	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	14.1	13.3	12.5	11,7	10,9

	Qualität und Stärke der Farbe:	I norm.	II norm.	III — 1/11	VI — 1/11	IV — 3/11	V — 3/11
Bei 250 Pfd. Partien, Handarbeit pro Pfund.	Grundierung . . Pf.	3,2	2,5	2.3	2.3	2.3	1.8
	Entwicklung . . Pf.	B 6,3	4.8	4.6	B 4,4	4.1	3,65
	Material . . . . Pf.	9,5	7,3	6.9	6.7	6.4	5.5
	Arbeit. . . . . . Pf.	6	6	6	6	6	6
	Summe . . . . . Pf.	—	13,3	12.9	—	12.4	11.5
	Mit Borax . . . Pf.	15.5	13.4	13	12.7	12.5	11,5
Bei 250 Pfd. Partien, Timmersche Maschine (einseitig) pro Pfund.	Grundierung . . Pf.	3.2	2,5	2.3	2.3	2.3	1.8
	Entwicklung . . Pf.	6	4,7	4.5	B 4.25	4	3.6
	Material . . . . Pf.	9,2	7,2	6,8	6.6	6.3	5.4
	Arbeit. . . . . . Pf.	5	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	14,2	12,2	11,8	—	11.3	10.4
	Mit Borax . . . Pf.	14,3	12,3	11.9	11,6	11,4	10,5
Bei 500 Pfd. Partien, Passiermaschine pro Pfund.	Grundierung . . Pf.	3,1	2,4	2,2	2,2	2,2	1,75
	Entwicklung . . Pf.	B 6,15	4,75—4,6	4,6—4,34	B 4.4	4—3,9	3,65
	Material . . . . Pf.	9,25	7,15—7	6,8—6,5	6,6	6.2—6,1	5,4
	Arbeit. . . . . . Pf.	5	5	5	5	5	5
	Summe . . . . . Pf.	—	12,15—12	11,8—11,5	—	11,2—11,1	10,4
	Mit Borax . . . Pf.	14,25	12,3—12,1	11,9—11,7	11,6	11,35—11,2	10,5

XII. Herstellung anderer Nuancen mit Azofarben auf Garn.

I. Herstellung anderer Nuancen mit Azofarben.

Verhalten von Mono- und Diamidobasen.

Während man in der Stückfärberei und Druckerei bereits imstande ist, eine große Anzahl Nuancen, ausgenommen Gelb und Grün, mit Azo-Entwicklern zu erzeugen, lassen sich nur wenige davon für die Zwecke der Garnfärberei mit Erfolg gebrauchen.

Unter den Mono-Amidokörpern müssen wir zunächst jene ausschließen, die zu langsam kuppeln, wie z. B. das durch seine schöne Rosa-Nuance und gute Echtheit ausgezeichnete Nitrophenetidin, welches von den Höchster Farbwerken als Blaurot 0 und diazotiert als Azophorrosa in den Handel gebracht wird. Wir werden über die diesbezüglich gemachten Versuche noch einige Bemerkungen anschließen.

Amidoazobenzol bietet als stumpfes Rot zu wenig Interesse. Amidoazotoluol zeigt schon auf Stück und im Druck ein sehr starkes Abreiben, so daß es auf Garn aus diesem Grunde kaum brauchbar wäre.

Chloranisidin der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik dürfte als ein noch gelbstichigeres Rot wie Nitranilin auch keinen Anklang finden, so daß von den Anilinderivaten nur noch das Metanitranilin bezw. Meta-Nitro-Toluidin für Orange in Betracht kommt.

Außerdem haben wir uns noch mit den beiden Naphthylaminen zu beschäftigen, da besonders das Alpha-Naphthylamin, welches in der Druckerei und Stückfärberei mindestens im gleichen Maße verwendet wird wie das Nitranilinrot, auch für die Zwecke der Buntweberei eine sehr brauchbare Nuance besitzt, während das Beta-Naphthylamin, welches früher, ehe man das reine Nitranilin hatte, für Stückfärberei und Druckerei verwendet und von der Firma K. Öhler in Offenbach als Azo-Türkischrot empfohlen wurde, wegen der blaustichigen Nuance und der guten Kochechtheit ebenfalls von praktischem Interesse wäre.

Bei den Diamidobasen, von welchen hier Benzidin, Tolidin, Dianisidin, allenfalls noch deren Substitutionsprodukte, z. B. Nitrobenzidin, in Betracht zu ziehen sind, ergibt sich eine neue Schwierigkeit: Man kann zwar beide Amidogruppen diazotieren, aber sie kuppeln

nicht gleichzeitig, sondern zuerst tritt nur eine Diazogruppe mit einem Molekül Naphthol in Reaktion, und erst wenn der ganze vorhandene Diazokörper in dieses einseitig gekuppelte Zwischenprodukt übergeführt ist, tritt letzteres mit dem Naphthol-Überschusse, sofern ein solcher vorhanden ist, in weitere Reaktion unter Bildung eines zweiseitig gekuppelten Tetrazofarbstoffes.

Diese beiden Stadien kann man sehr gut verfolgen beim Druck auf naphtholierter Ware, besonders dann, wenn Diazo- und Tetrazokörper sehr verschiedene Farben zeigen.

Beim Drucken einer Diazo-Dianisidinfarbe sieht man, wenn die Maschine nicht zu langsam läuft, im ersten Moment die Farbe der Lösung dunkelbraun, die aber sehr schnell durch Rotbraun und Puce in ein Rotviolett übergeht, welches dem einseitig gekuppelten Zwischenprodukt entspricht. Erst ca. 1—2 m über der Druckwalze beginnt die Umwandlung der Farbe in das dem zweifach gekuppelten Körper entsprechende Blauviolett.

Hat man eine sehr starke Druckfarbe oder eine zu schwache Grundierung, so ist in beiden Fällen das ganze in der Grundierung vorhanden gewesene Naphthol zur Bildung des Zwischenproduktes verbraucht worden und die Farbe bleibt rotviolett, da für die zweite Kupplung kein Naphthol mehr disponibel ist.

Während wir beim Nitranilin gesehen haben, daß zur Erzielung einer vollständigen Kupplung und einer satten Farbe der Diazokörper im Überschusse sein muß, haben wir bei den Diamidobasen das entgegengesetzte Verhältnis einzuhalten, indem hier das Naphthol im Überschusse sein und bleiben muß, wenn wir kein Zwischenprodukt in der fertigen Farbe haben wollen.

Diese Bedingung läßt sich beim Drucken leicht erfüllen, indem man kräftig naphtholiert und die Druckfarben entsprechend koupiert. Schwieriger ist es dagegen in der Färberei, da hierbei das Entwicklungsbad stets im großen Überschusse sein muß.

In der Stückfärberei kann man sich jedoch in der Weise helfen, daß man sich den Druckprozeß zum Vorbild nimmt, indem man die Ware nicht durch den Trog gehen läßt, sondern sie nur zwischen den beiden Quetschwalzen des Foulards hindurchführt, wobei die Unterwalze entweder pikotiert oder mit einer dicken Bombage versehen ist und die entsprechend verdickte Entwicklungsbrühe entweder durch direktes Eintauchen der Unterwalze in den Trog oder besser durch eine im Trog laufende Fournisseurwalze oder ein endloses Filztuch, welches sich im Trog mit der Brühe tränkt und ein durch Einstellung der Pression regulierbares Quantum derselben an die Unterwalze überträgt, in der für das Netzen und Kuppeln geeigneten Menge aufnimmt und an die Ware abgibt. Eine ähnliche Vorrichtung, wobei die auftragende Walze direkt im Troge läuft, während die Ware nur leicht und ohne Pression darüber streicht, wie dies bei

den Rackel-Appretur-Maschinen der Fall ist, findet sich in der Broschüre 465 der Höchster Farbwerke S. 12 beschrieben.

Es bedarf nun wohl keiner langen Erörterung, daß man dieses Prinzip für die Garnfärberei nicht übertragen kann; denn um das Garn ordentlich und gleichmäßig mit der Entwicklungsbrühe zu imprägnieren, muß man mindestens auf 1 kg Garn 15 l Entwicklungsbrühe haben, deren Konzentration man mit Rücksicht auf die Gefahr des Auswaschens des Naphthols nicht zu gering nehmen darf, so daß man also stets einen großen Überschuß vom Diazokörper gegen das Naphthol hat und somit fast ausschließlich das unechte und unbeständige Zwischenprodukt erhält.

Theoretisch könnte man nun auf die Idee kommen, die Bildung des Tetrazokörpers dadurch zu erreichen, daß man nach dem Entwicklungsbade erst spült, um die überschüssige Diazolösung zu entfernen, und dann nochmals auf ein Naphtholnatriumbad geht, worin das Zwischenprodukt Gelegenheit hätte, mit dem jetzt im Überschusse vorhandenen Naphthol nochmals unter Bildung des gewünschten Tetrazokörpers zu kuppeln, dessen Echtheit man durch ein folgendes Dämpfen, wobei die Affinität des Benzidinkernes zur Faser noch zur Geltung kommen könnte, zu erhöhen imstande sein müßte.

Benzidin und Tolidin bieten wegen ihrer stumpfen Farben für die Garnfärberei und Buntweberei kein Interesse, so daß für die Praxis nur die Frage, Dianisidinblau auf Garn zu färben, in Betracht kommt und die vorgenommenen Versuche sich meist auf diesen Körper beziehen; aber es kann schon hier bemerkt werden, daß selbst auf dem zuletzt angedeuteten Wege keine brauchbaren Resultate zu erzielen sind. Wir kommen noch eingehender darauf zurück.

Ein Problem, dessen wir hier auch mit einigen Worten zu gedenken haben, ist die Anwendung von Gemischen mehrerer Diazokörper. Im großen und ganzen muß davon abgeraten werden. Einerseits ist die Zersetzlichkeit der diversen Diazokörper eine sehr verschiedene, so daß man kaum imstande ist, das gegenseitige Mischungsverhältnis durch längere Zeit konstant zu halten, andererseits zeigen sich auch in der Kupplungsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, Acidität und Gehalt an anderen Salzen große Differenzen, so daß es sogar beim Drucken und Pflatschen sehr schwer und unsicher ist, größere Posten Ware egal zu bekommen, wie dies auch Herr v. Gallois in der zitierten Broschüre S. 12 hervorhebt.

Auf Garn ist die Anwendung von Gemischen verschiedener Diazokörper, sofern man nicht Zufalls-Schattierungen erhalten will, überhaupt ausgeschlossen. Mischfarben lassen sich nur durch Kombinationen der Naphthole im Grundierbad herstellen, wie wir an Beispielen sehen werden.

Die in der Druckerei zur Erzeugung von Schwarz neben anderen Azofarben verwendeten Produkte sind für die Garnfärberei ohne Bedeutung, da man für Schwarz an den Schwefelfarben echte und sicher anwendbare Farbstoffe hat.

2. Orange mit Metanitranilin bezw. Azophororange MN.

Ein gut waschechtes Orange von feuriger und lebhafter Farbe, welches für die meisten Zwecke das Chromorange ersetzen kann, wo es sich nicht direkt um die beim letzteren erzielbare Gewichtszunahme des Garnes handelt, läßt sich auf Beta-Naphtholbeize mit Metanitranilin erzielen.

Die Diazotierung desselben kann genau nach den für Paranitranilin geltenden Rezepten ausgeführt werden, wenn man es nicht vorzieht, das Azophororange MN der Farbwerke Höchst zu verwenden, welches zum Metanitranilin in demselben Verhältnisse steht, wie das Azophorrot PN zum Paranitranilin. Ich habe letzteres vorgezogen, weil es durch den Tonerdegehalt dem Garn gleichzeitig auch etwas mehr Griff gibt.

Eine gangbare Nuance ergibt folgendes Verhältnis:

Grundierung: 1030 g Beta-Naphthol,
10 l kochendes Wasser,
1750 ccm Natronlauge 22grädig,
35 l lauwarmes Wasser,
2670 g Türkischrotöl (70 %iges Natronöl),
200 ccm Natronlauge 22° Bé. zum Klären.
38 l Grundierung.

Entwicklung: 3 kg Azophororange MN,
20 l kaltes Wasser zum Lösen, wie bei Azophorrot.
5 l kaltes Waschwasser, filtrieren u. neutralisieren mit
1335 ccm Natronlauge 22grädig, gemischt mit
5700 ccm Boraxlösung 1 : 20, dann verdickt mit
3750 ccm Dextrinlösung B III (1 kg + 3 l) u. eingestellt auf
36 l Diazolösung.

Standflotte für die Terrine: 7,5 l Diazolösung,
12,5 l Dextrinwasser C (4 %ig),
20,0 l.

Nachbesserung pro 2 Pfd.: ¾ l Diazolösung. Die Hantierung ist genau wie bei Rot.

1 Std. liegen lassen, waschen. Seife allein gibt eine sattere und etwas rötere Farbe, während eine Behandlung mit Chlorsoda und Seife die Farbe gelber und magerer macht.

In jenen Fällen, wo der Bedarf an Orange ein zu geringer und unregelmäßiger ist, so daß sich die Einrichtung auf Chromorange mit

stehenbleibendem Bleiessigbade nicht lohnt, ist Azophororange ein guter Ersatz, besonders wenn man ein Entwicklungsrot färbt, also stets Grundierung hat und davon nach Bedarf etwas auf Orange ausfärben kann.

3. Cannelle-Nuancen aus Alpha-Naphthol und Metanitranilin.

Ersetzt man in der Grundierung das Beta-Naphthol durch die gleiche Menge Alpha-Naphthol, so erhält man mit Metanitranilin bezw. Azophororange ein sattes Zimtbraun und kann nun durch verschiedene Mischungen von beiden Naphtholen alle Zwischenstufen von lebhaftem Orange bis zu diesem Cannelle herstellen. Nachdem man heute jedoch über eine Reihe sehr schöner und echter Schwefelfarbstoffe in diesen Nuancen verfügt, wird man kaum für Garn davon Gebrauch machen, so daß es genügt, darauf hinzuweisen.

4. Bordeaux aus Paranitranilin mit Gemischen von Alpha- und Beta-Naphthol.

Nachdem Nitranilin mit Alpha-Naphthol-Grund ein stumpfes Pucebraun gibt, wäre zu erwarten, daß man durch einen geringen Zusatz von Alpha-Naphthol zur Grundierung dem Rot einen Bordeauxton verleihen kann.

Ich ging zu diesem Zwecke von einer um $^1/_{11}$ abgeschwächten Grundierung mit Naphthol R aus und fügte auf je 19 g Naphthol R 1,5 g Alpha-Naphthol hinzu, so daß wir ca. 7,3 $^0/_0$ des Naphthols als Alpha haben. Die übrige Behandlung war wie bei Azophorrot und das grundierte Garn wurde in demselben Bade entwickelt.

Die hierbei erreichte Nuance war sehr stumpf und ungefällig, woran auch die Behandlung mit Chlorsoda und Seife nicht viel half, so daß man von der praktischen Verwendung solcher Mischfarben absehen muß.

Das von Cam. Favre empfohlene Verfahren, der Grundierbrühe pro Liter 5 g Naphthylamin oder andere Basen, im Türkischrotöl gelöst, zuzusetzen, ergibt nicht nur stumpfere gelbere Farben, sondern dürfte auch bezüglich der Löslichkeit Schwierigkeiten bieten und hat für Garnfärberei keine praktische Bedeutung.

5. Bordeaux und Braun durch Kupfern von Nitranilinrot.

Bekanntlich erhält man durch Behandlung von Nitranilinrot mit Kupfersalzen ein sehr echtes Braun, welches indes für Garnfärberei und Buntweberei wenig Interesse hat.

Ich versuchte nun, ob es nicht möglich sei, das Kupfern so weit zu beschränken, daß man hierbei nicht bis zum Braun kommt, sondern beim Bordeaux stehen bleibt. Zunächst ging ich für diesen Zweck vom Azophorrot aus, weil bekanntlich in Gegenwart größerer Mengen von Tonerdesalzen die Wirkung des Kupfers auf den roten Azofarbstoff eine

viel schwächere ist. Bei Stückware gelang es mir, durch eine vorhergehende Passage auf einer 2—10 g Sumach-Extrakt pro Liter enthaltenden Brühe in einem folgenden Bade mit je 5 g Kupfervitriol und Bichromat pro Liter ein stumpfes Bordeaux zu erzielen; dagegen eignet sich die Methode nicht für Garn, da dasselbe im Chrom-Kupferbade immer noch unegal wird, indem die zuerst eintauchenden Köpfe mehr Kupfer bekommen und daher brauner werden als die später benetzten Stellen. Es dürfte daher diese kurze Notitz genügen.

6. Versuche über Rosa mit Nitrophenetidin.

Nachdem das Nitranilinrot zu einem Massenartikel geworden war und nicht nur im Gebiete der Druckerei und Stückfärberei, sondern selbst bei vielen Artikeln der Buntweberei das Alizarinrot ersetzt und verdrängt hatte, war naturgemäß die Herstellung eines Ersatzes für Alizarinrosa auf demselben Wege ein Gegenstand sehnsüchtiger Wünsche, nicht nur seitens der Färber und Weber, sondern auch seitens der Farbenfabriken selbst. Als nun das als Blaurot 0 der Farbwerke Höchst in den Handel gebrachte Nitrophenetidin wegen des hohen Preises auch in den Druckereien nur wenig Anwendung fand, wurde immer wieder von der Färberei die Ausarbeitung eines Verfahrens für Garn verlangt, obwohl es bei der Kenntnis der Eigenschaften dieses Diazokörpers nicht viel spezielle Fachkenntnisse erfordert hätte, um von vornherein zu erkennen, daß diesbezügliche Versuche, solange sie nicht auf ganz neuen Ideen beruhten, nur eine Verschwendung von Zeit und Material bedeuten.

Das Nitrophenetidin kuppelt eben so langsam, daß der größte Teil des Naphthols schon von der Faser abgezogen ist, ehe die Kupplung beginnt; infolgedessen bildet sich der Farblack überwiegend im Bade und nur wenig auf der Faser. Schließlich mußte mein damaliger Mitarbeiter, Herr Dr. Furrer, ca. 20 Pfd. Garn opfern und es mit diazotiertem Nitrophenetidin entwickeln, um die total streifig und mager ausgefallenen Färbungen aufbewahren und bei nächster Gelegenheit, wo die Frage abermals gestellt wurde, wieder vorlegen zu können. Nachdem die leitenden Persönlichkeiten aber selbst keine rettenden Ideen hatten, ergab sich auch kein weiterer Fortschritt.

Als nun durch die Erzeugung des Azophorrosa die Anwendung des Diazophenetidins etwas vereinfacht worden war, versuchte ich, ob nicht auf einem anderen Wege die Herstellung eines Phenetidinrosa möglich wäre. Von einer Übertragung des dem Erban-Spechtschen Alizarin-Verfahrens zugrunde liegenden Gedankens auf die Azofärberei, das Garn mit dem Diazokörper zu imprägnieren, zu trocknen, was letzterer aushalten würde, und dann auf Naphtholnatrium zu nehmen, sah ich ab, weil bei dem langsamen Kuppeln hierdurch nichts gewonnen wäre; der Diazokörper hätte Zeit, sich zu lösen und von der Faser ins Bad zu gehen, worin er dann als Farblack gefällt würde.

Ein zweiter Weg, der in Betracht kommen könnte, beruht auf einem alten englischen Patent von Ed. Kayser vom Anfang der 90er Jahre, welches auch dem Verfahren von Goldowsky (S. 209) als Vorbild diente und darin besteht, dem Garn erst eine Zinnbeize zu geben, die genügend Naphthol fixieren kann, um durch folgende Behandlung mit einem Diazokörper den Azofarbstoff zu liefern.

Das Verfahren fand meines Wissens niemals praktische Anwendung, da es sich nicht nur teuer stellte, sondern auch stumpfe Farben lieferte.

Ich versuchte nun, sowohl gebleichtes, wie auch geöltes Garn durch kalte Behandlung mit schwachen Lösungen von Tonerdesulfat bezw. Zinnchlorid mit diesen Metalloxyden zu beizen; dann wurde gespült, kalt auf schwache Naphtholnatriumlösung genommen, wieder gewaschen und mit Azophorrosa unter Zusatz von essigsaurem Natron ausgefärbt.

Das Resultat war ein sehr klägliches, indem beim ungeölten Garn überhaupt keine Farbe zu sehen war, während die geölten Garne, und zwar das mit Tonerde gebeizte noch etwas dunkler als das mit Zinn, aber sehr stumpf und unegal, gelbstichig-rosa gefärbt wurden.

Wenn man schon ölen, trocknen und beizen muß, macht das Ausfärben mit Alizarin auch nicht mehr Mühe und Kosten und liefert eine wirklich schöne und echte Farbe, so daß die Herstellung einer Azofarbe auf diesem Wege, selbst wenn sie besser ginge, praktisch wenig Wert hätte.

Ich versuchte nun weiter, ob nicht vielleicht der Diazokörper als Azophorrosa auf gebleichtem oder geöltem Garne aufgefärbt werden könnte, indem ich unter Zusatz von Glaubersalz, Borax, essigsaurem und phosphorsaurem Natron auf 40° C. erwärmte und nach dem Spülen auf Naphtholnatriumlösung stellte. Das mit essigsaurem Natron angefärbte geölte Garn zeigt hierbei ein sehr helles Rosa, die anderen waren fast ungefärbt. Verwandtschaft zur Faser hat der Diazo- bezw. Azophorkörper also nicht. Ersatz des Ölgrundes durch Tanningrund ergab überhaupt nur ein Chamois.

Schließlich versuchte ich noch, Benzidinsulfat durch 1stündiges Kochen unter Zusatz von Glaubersalz und essigsaurem Natron auf der Faser zu fixieren, dann im frischen Bade mit überschüssigem Azophorrosa und essigsaurem Natron einseitig zu kuppeln und zuletzt auf Naphtholnatrium zu nehmen. Das Resultat war ein sehr schwaches Lachsrosa. Eine andere Benzidinfärbung wurde diazotiert, dann auf Azophorrosa und Acetat und zuletzt auf Naphtholnatrium gestellt, wobei die Farbe ein stumpfes, helles Rosa war. Von allen Versuchen ergab keiner Resultate, die eine Fortsetzung erfolgreich erscheinen lassen würden.

7. Herstellung von Purpurrot mit Beta-Naphthylamin.

Wie bereits bemerkt, waren die beiden Naphthylamine die ersten Basen, welche zur Erzeugung von Azofarben auf der Faser technisch im großen angewendet wurden. Von denselben gewann aber nur das Alpha-Naphthylamin

ständig an Bedeutung und brachte den früher in den Druckereien gebräuchlichen Bordeaux-Artikel aus gemischter Tonerde-Eisenbeize, ausgefärbt mit Alizarin unter Zusatz von Hölzern und Fuchsin, trotz der wesentlich verschiedenen Nuance bald ganz zum Verschwinden. Dagegen wurde das Beta-Naphthylamin für Rot schon vom Beginn der 90 er Jahre an durch das Paranitranilin, hauptsächlich wegen der besseren Lichtechtheit des letzteren, sehr rasch verdrängt und ersetzt, trotzdem die Nuance des Beta-Naphthylamins fast den gleichen blaustichigen Rosa-Ton in der Übersicht zeigt, wie das Türkischrot, und auch beim Kochen zwar heller, aber blaustichiger erscheint, während das Nitranilin dabei bekanntlich fahl und mennigefarbig oder endlich lachsrot wird.

Jedenfalls kam seine Anwendung auf Garn in den ersten Zeiten nicht über das Versuchsstadium hinaus, und als das Nitranilin auch in der Garnfärberei Eingang fand, hörte man durch Jahre überhaupt vom Beta-Naphthylamin gar nichts. Auch die Bemühungen der Firma K. Öhler in Offenbach, der Farbe als „Azotürkischrot" Eingang und Verwendung zu verschaffen, führten nur zu ganz vereinzelnten Erfolgen in Druckereien und Stückfärbereien. Ich war daher sehr überrascht, als ich in der zweiten Hälfte der 90 er Jahre von einem neuen Verfahren hörte, welches gestatte, mittelst Beta-Naphthylamin ein Rot auf Garn zu erzeugen, das in seinen Eigenschaften dem Türkischrot viel näher komme als das Nitranilinrot, welchem es auch in der Lichtechtheit nicht nachstand, wie vorgenommene Belichtungen ergaben.

Es dürfte daher nicht ohne Interesse sein, das genannte Verfahren, soweit als es mir bekannt wurde, hier zu beschreiben und im Anschlusse daran die Versuche zu besprechen, die ich durchgeführt habe, um das Verfahren rationell und leistungsfähig zu machen. Allerdings stellt sich Beta-Naphthylamin, dessen billigster Preis bisher 2,75 M. war, heute teurer als Nitranilin, allein zu einer Zeit, wo man Nitranilin mit 3,50—4 M. bezahlen mußte, bot es außerdem den Vorteil der Billigkeit, und wenn sich die Farbe im großen glatt und anstandslos färben ließe, könnte sie das Türkischrot in manchen Artikeln ersetzen, für welche auch das Nitranilinrot in Lichtechtheit längst genügen würde, wenn es nicht an der gelben Übersicht im Vergleich mit dem rosigen Schein des Alizarins zu erkennen wäre.

a) Azotürkischrot nach K. Öhler in Offenbach.

Nach Vorschrift dieser Fabrik soll lose Baumwolle mit Soda abgekocht, gespült und geschleudert, in der Zentrifuge oder einem Vakuumapparat mit der Grundierbrühe imprägniert werden, während für Garne die Behandlung auf Passiermaschinen empfohlen wird.

Die Grundierung enthielt in 28,75 l 1440 g Beta-Naphthol und 1600 g Natronlauge 35° Bé., ferner 1400 g Türkischrotöl zur Erzielung einer feurigen und lichtechten Farbe und, falls man ein sehr gelbstichiges Rot wünscht, noch 1400 g zinnsaures Natron.

Zum Entwickeln soll die lose Baumwolle ungetrocknet, das Garn aber besser getrocknet in kleinen Partien von 1—5 kg behandelt werden.

Die Diazolösung besteht aus:

143 g Beta-Naphthylamin,
110 g Salzsäure 20° Bé.,
2 l heißem Wasser, gelöst und kalt gerührt; dazu noch
220 g Salzsäure 20° Bé. mit
800—1000 g Eis abgekühlt. Dann läßt man mittelst Trichterrohr zufließen
76.5 g Nitrit 96%ig. gelöst in
500 ccm Wasser, 10 Min. rühren. 5 Min. stehen lassen, filtrieren und einstellen auf

5 l; die Temperatur soll unter 5° C. sein; die Lösung ist höchstens 3 Std. haltbar. Vor Gebrauch dazu
280 g essigsaures Natron und mit Eiswasser einstellen auf

10 l à 14.3 g Base.

Die entwickelte Färbung soll gespült und mit 5 g Seife pro Liter bei 40° geseift werden. Die Grundierung entspricht 50 g Naphthol pro Liter und gilt wahrscheinlich für das Arbeiten mit nur geschleuderten, feuchten Garnen. Die Entwicklungsbrühe hat nur 14.3 g Naphthylamin im Liter; da ausführlichere Vorschriften über Garnfärberei meines Wissens nicht gegeben wurden, sehe ich von einer Kritik ab, um so mehr, als das Verfahren auch in der Stückfärberei durch das Nitranilinrot verdrängt wurde.

b) Rot mit Beta-Naphthylamin nach J. Scholten in M.-Trübau.

Das zu färbende Rohgarn wird zuerst geölt.

Das Ölbad besteht aus: 100 l Wasser,
10% Rotöl 50%ig,
20% Soda.

Man soll das Garn passieren, leicht abwinden und langsam trocknen oder auch naß der folgenden Operation unterziehen.

Auslaugen: Pro 100 kg Garn 8 kg Kristallsoda und so viel Wasser, als nötig ist, um das Garn einlegen zu können. Man soll 5 Min. bei 120° F. umziehen, dann einlegen, hierauf schleudern, waschen und wieder schleudern. (Wenn man ohne zu trocknen auslaugt, dürfte nicht viel Öl am Garn bleiben.)

Beizen pro 100 Pfd.: 1200 l Wasser 120° F.,
5600 g Beta-Naphthol,
1130 g Soda.

3mal ziehen, aufwerfen, 2mal scharf winden, wobei die Brühe aufgefangen und in die Wanne zurückgegeben werden soll. Für je 100 Pfd. Garn soll man je 850 g Beta-Naphthol und bei großer Produktion nach je 2 Tagen 500 g Soda zugeben, wobei die Grundierwanne 3—4 Monate lang brauchbar sein soll.

Ausfärben: Das in beschriebener Weise gebeizte Garn wird naß, ohne vorheriges Trocknen entwickelt.

Ansatz A: 2700 l Wasser,
27 kg Beta-Naphthylamin und
81 kg Salzsäure von 19,5° Bé. sollen „fachmännisch gelöst“ und abgekühlt werden.

Ansatz B: Zu 550 l Wasser kommen
60—90 l Ansatz A und
2—2,4 kg Nitritlösung 30° Bé.

Für feine Garne ist der Ansatz stärker zu halten. Man läßt absitzen und soll durch Zugabe von essigsaurem Natron so weit neutralisieren, bis Kongopapier schwach alkalische (schwach saure?) Reaktion zeigt, dann nochmals 15 Min. absitzen lassen.

Das Ausfärben geschieht auf einer nicht näher beschriebenen Maschine, welche für 100 Pfd. mit 450 l Ansatz B beschickt wird. Man soll darin das Garn 20 Min. kalt laufen lassen, bis die Flotte ausgezogen ist, nötigenfalls noch etwas nachsetzen, wenn es zu wenig war.

Hierauf folgt ein Säuern: 450 l Wasser,
3,75 l Salzsäure 19,5° Bé. 5 Min. kalt behandeln, dann waschen; dann kommt das Garn in ein

Sodabad: 450 l Wasser,
600 g Soda, worin wieder 5 Min. behandelt wird, um zuletzt ein Seifenbad zu geben.

Seifen: 450 l Wasser 110° F.,
475 ccm Natronlauge 40° Bé. 5 Min. laufen lassen, dann dazugeben
3—4 kg Seife und nochmals 5 Min. laufen lassen.

Das Verfahren ist einerseits in den Details so paradox und andererseits ist mir über dessen praktische Erfolge nichts Zuverlässiges bekannt, so daß ich von einer eingehenderen Besprechung absehen muß. Die vielen Nachbehandlungen lassen indes schließen, daß viel Lack abgezogen wird.

Gegen Ende der 90er Jahre brachte die Firma Holliday in Huddersfield ein Entwicklungsrot unter der Bezeichnung: Vacanceïnrot auf den englischen Markt, welches mir nichts anderes wie ein Beta-Naphthylaminrot zu sein schien, doch konnte ich auch hierüber außer einem kleinen Garnmuster keine weiteren Daten erhalten.

Der hier von Scholten eingeschlagene Weg, wenn er auch das Trocknen des Naphthols vermeidet, schien mir doch etwas zu weitläufig und unsicher zu sein. Ich versuchte daher die Anwendung des Beta-Naphthylamins nach dem Verfahren, welches durch die mit Nitranilin usw. gesammelten Erfahrungen schon etwas sicherer und zuverlässiger zu benutzen ist. In erster Linie handelte es sich hierbei um eine leicht ausführbare Diazotierung des Beta-Naphthylamins.

c) Versuche über Diazotierung und Anwendung von Beta-Naphthylamin.

Da beim Lösen von Beta-Naphthylamin in Salzsäure die Abkühlung unter stetem Rühren erfolgen muß, damit sich das Chlorhydrat in Form eines Schaumbreies ausscheidet, was eine umständliche Manipulation ist, griff ich auf das Verfahren der Herstellung einer Nitritpaste zurück, die sich durch Anreiben der fein gemahlenen Base mit Nitritlösung viel sicherer bereiten läßt.

Außerdem zog ich auch die Diazotierung mit Schwefelsäure mit in Vergleich:

143 g Beta-Naphthylamin wurden angeteigt mit
100 ccm kaltem Wasser, dann gemischt mit
160 ccm Nitritlösung 1 : 2 = 80 g Nitrit, hierauf gekühlt auf 10° C. und dann in die Mischung von Schnee, Eiswasser und Säure eingetragen.

In einem Falle wurden daher vorher gemischt:

2 kg Schnee,
330 ccm Salzsäure von 20° Bé. und
1 l kaltes Wasser, wobei die Temperatur auf — 7° C. sank.

Beim Diazotieren stieg die Temperatur bis — 2° C. Der Ansatz blieb dann 3 Std. bei dieser Temperatur stehen, dann wurde filtriert, der schaumige Rückstand mit kaltem Wasser nachgewaschen, und das Filtrat auf

5700 ccm gestellt. Zum Neutralisieren wurden dann zugesetzt
600 ccm essigs. Natronlösung 1 : 2 = 300 g essigs. Natron und endlich
700 ccm Dextrinlösung B III = 200 g Dextrin.

7 l Diazolösung à 20 g Base und ca. 30 g Dextrin.

Für die Diazotierung als Sulfat bestand die Mischung aus

2 kg Schnee,
82 ccm = 150 g Schwefelsäure 66grädig und
1 l Eiswasser, wobei die Temperatur — 14° C. beträgt und beim Diazotieren auf — 3° C. steigt. Beim folgenden Stehen erstarrt die ganze Flüssigkeitsmasse zu einem Kristallbrei, der sich aber am Filter in kaltem Wasser löst. Die weitere Einstellung ist wie bei Chlorid.

Nach Zusatz von Acetat und Dextrinlösung gibt das Diazochlorid eine schaumige Haut, während das Sulfat fast klar bleibt.

Das Garn wurde grundiert mit:
400 g Beta-Naphthol,
4 l kochendem Wasser,
800 ccm Natronlauge 22° Bé.,
300 g Leim, gelöst in
1 l kochendem Wasser,
200 ccm Natron-Türkischrotöl 60 %,
13,6 l Wasser.

20 l à 20 g Naphthol.

Die Grundierung enthielt nur wenig Öl, weil sie auch für Alpha-Naphthylamin verwendet werden sollte, bei welchem man in Stückfärberei und Druckerei bessere Resultate ohne Öl erzielt, während nach der Öhlerschen Vorschrift für Azotürkischrot (siehe S. 363) doppelt so viel Öl zu nehmen wäre.

Die Standflotte zum Entwickeln bestand aus:

5 l Diazolösung,
2 l kaltem Wasser und
5 l Dextrinwasser C (4 %ig).

12 l à 8,5 g Base und ca. 30 g Dextrin.

Das naphtholierte Garn wurde einpfündig passiert und je $^{1}/_{2}$ l Diazolösung nachgebessert, dann sofort gewaschen und ein Teil geseift, der andere mit Chlorsoda und Seife behandelt.

Die gebrauchten Standflotten blieben im Freien über Nacht stehen. Am nächsten Tag wurden nochmals einige Schneller darin entwickelt, die nicht heller und nur wenig stumpfer waren als die Färbungen in den frischen Brühen.

Im ganzen zeigte sich die Farbe, welche mit Diazosulfat entwickelt war, etwas besser als die mit Chlorid, die Seifenbehandlung besser als das Chloren, aber alle waren zu mager und hell.

Für einen folgenden Versuch legte ich daher stärkere Naphtholbeizen zugrunde, und zwar eine mit größerem Ölzusatz und eine mit nur so viel Öl, daß sie noch gut netzt, und 10 g Leim pro Liter.

	Ölgrund	Leimgrund
Beta-Naphthol	1000 g	1000 g
Kochendes Wasser	10 l	10 l
Natronlauge 22 grädig	2 l	2 l
Warmes Wasser	15 l	15 l
Natron-Türkischrotöl 70 % . . .	2,5 l	0,5 l
Leim	—	300 g
Kochendes Wasser	—	2 l
Lauge 22° Bé. zum Klären . .	200 ccm	50 ccm
	30 l	30 l.

Wir haben somit eine Konzentration von 33,3 g Naphthol im Liter.

Bei der Diazotierung versuchte ich nun ohne Eis zu arbeiten, indem ich einerseits die Schwefelsäure vorher mit Wasser verdünnte und abkühlen ließ, andererseits noch die Wirkung einer Kältemischung mit zu Hilfe nahm. Bezüglich der Säureverdünnung ergab der Versuch folgendes Verhältnis:

2062 ccm Schwefelsäure 66° Bé. = 3750 g geben gemischt mit
2310 ccm Wasser = 2310 g nach dem Abkühlen auf 15° C.

4124 ccm verdünnte Säure = 6060 g von der Dichte 1,473 (= 46° Bé.), welche im Liter genau $^{1}/_{2}$ l 66 grädige Säure enthält.

Die Diazotierung wurde nun in folgender Weise vorgenommen:

1430 g Beta-Naphthylaminbase wurden angeteigt mit
800 g Nitrit und
1200 ccm kaltem Wasser, um die beim Lösen des Nitrites gebundene Wärme gleichzeitig zum Kühlen der Paste zu benutzen.

Andererseits wurde eine Kältemischung bereitet aus
1500 g Glaubersalz kristallisiert, gepulvert und
1650 ccm Schwefelsäure (1 : 2) von 15° C., wobei die Temperatur bis auf + 1° C. herabging. Beim Eintragen der Nitritpaste in diese unverdünnte Säuremischung trat aber starke Entwicklung von

salpetriger Säure ein, die Masse verharzte und die Temperatur stieg bis 26° C. Beim folgenden Eingießen in 25 l kaltes Wasser bildete sich ein dicker Schaum und eine starke, rote, flockige Fällung. Auf diese Weise ging die Diazotierung jedenfalls nicht und ich setzte bei der folgenden Operation gleich zur Säuremischung

25 l Wasser von 15° C., dessen Temperatur hierbei auf 13° C. sank. Um also mit einer Kältemischung erfolgreich arbeiten zu können, müßte man ein bedeutend kälteres Brunnenwasser haben, was in manchen Färbereien, besonders in Gebirgsgegenden der Fall ist, wo man Wasser von 7—10° C. nicht selten findet.

Beim Einrühren der Nitritpaste stieg jetzt die Temperatur nur mehr auf 19° C. Nach beendetem Zusatz ließ ich noch 1/4 Std. rühren, dann

3 kg kristallisiertes essigsaures Natron zur Neutralisation zugeben, filtrieren und das Filtrat verdicken mit

2,5 l Dextrinlösung B III. Dies ergab

35 l Ansatz à 40 g Base und 20 g Dextrin.

Die Lösung bildet rasch einen starken roten Schaum (offenbar durch Kupplung des aus zersetztem Diazokörper entstandenen Beta-Naphthols mit dem übrigen Diazokörper gebildeter Azofarbstoff).

Die Terrine wurde beschickt mit 10 l Diazolösung,
5 l Wasser und
5 l Dextrinwasser (4 %ig),
20 l.

Das Garn wurde zweipfündig passiert, je 850 ccm Diazolösung nachgebessert und sofort gewaschen. Dann wurde geseift mit Seife und Soda und ein Teil auch gesäuert, doch zeigte diese Behandlung keinen merklichen Vorteil.

Die erhaltenen Farben schienen bereits übersatt, die Beize war also schon zu stark. Die ölreichere Beize gab eine mattere und blauere Farbe als die ölärmere, leimhaltige Beize und die später entwickelten Pfunde waren in der Farbe reiner als die ersten.

Für einen weiteren Versuch wurde daher die Grundierung auf 33 l gestellt, so daß sie pro Liter nur mehr 30 g Naphthol enthielt. Die Ölmenge blieb gleich, dagegen wurde die Leimmenge auf 330 g gebracht, damit wieder 10 g im Liter waren. Dann wurde auch noch versucht, in der Laugenmenge herabzugehen, was bis auf 1550 ccm, außer der zum Klären des Öles nötigen Menge, möglich ist, doch sind solche Grundierungen nur in der Hitze klar und trüben sich beim Erkalten.

Die Kupplung erfolgt hierbei ferner merklich langsamer, in der Nuance des fertigen Rot ist indessen kein Vorteil.

Bei vergleichenden Versuchen über den Effekt verschiedener Verdickungsmittel: Dextrinlösung, essigsaurer Leimlösung und Tragant-

schleim zeigte sich letzterer am günstigsten, ich ersetzte daher für die Folge bei dieser Farbe das Dextrin durch Tragant.

Endlich fand ich auch, daß es besser ist, die überschüssige, freie Säure im Diazobade nicht durch essigsaures Natron zu binden, sondern mit einem schwachen Alkali abzusättigen. *Soda* wäre dazu wohl anwendbar, hat aber den Übelstand, daß die Tendenz der Flüssigkeit zum starken Schäumen durch die beim Einrühren der Soda auftretende Kohlensäureentwicklung noch erhöht wird, weshalb man große Gefäße haben muß, um ein Überlaufen zu verhüten; außerdem erschwert man sich das Arbeiten, wenn die Schaumbildung zu stark wird. Ich habe daher für diesen Zweck *Borax* benutzt, welcher gleichzeitig mit dem Acetat und der Verdickung zugesetzt wird.

Unter Verwendung des beim Färben von Bordeaux mit Alpha-Naphthylamin (No. 8e S. 378) ausführlicher beschriebenen *Apparates zum fortwährenden Filtrieren und Kühlen* der Flotte konnte ich die Farbe schließlich in Partien von 100 Pfd. auch auf der Passiermaschine entwickeln, weshalb ich von einer detaillierten Beschreibung der einzelnen Versuche absehe und hier nur noch den Ansatz für die Entwicklung von 100 Pfd. auf der Passiermaschine beifüge. Färbungen auf der für Nitranilin bezw. Azophorrot geeigneten ölreichen Grundierung ergaben bei wiederholten Versuchen viel mattere Nuancen.

Grundierung für 200 Pfd.:

3000 g Beta-Naphthol,
30 l kochendes Wasser,
6 l Natronlauge 22^0 Bé.,
50 l Wasser,
1500 g Natronrotöl 70 $^0/_0$ig,
110 ccm Lauge 22^0 Bé. zum Klären und zweckmäßig noch
1 kg Leim, gelöst in
10 l Wasser (der Leimzusatz kann bei Verwendung der *verbesserten Timmerschen Maschine* auch entfallen).

100 l Grundierung.

Entwicklungsansatz für 100 Pfd.:

1581 ccm Schwefelsäure 66^0 Bé. und
1767 ccm Wasser werden gemischt und mindestens auf 15^0 C. abgekühlt; dann erhält man

3162 ccm Schwefelsäure 1 : 2 (46^0), die man bei größerem Bedarf stets fertig und kalt vorrätig haben kann. Man mischt sie mit
25,5 kg Schnee oder fein gestoßenem Eis und
51 l kaltem Wasser, worauf man die vorher bereitete Paste aus
2730 g Beta-Naphthylaminbase mit
1530 g Nitrit und
2550 ccm Wasser angeteigt, bei 0^0 C. in die Säuremischung einträgt.

Die Diazotierung erfolgt unter kräftigem Geruch nach salpetriger Säure, und wenn man den Ansatz dann 2 Std. stehen läßt, bildet sich ein hellrotbrauner Schaum. Zum Neutralisieren bereitet man sich vorher die Lösung von

3825 g essigsaurem Natron und
1913 g Borax in
10 l Wasser und
8 l Tragantschleim von 50 g pro Liter, indem man alles zusammen im Duplexkessel kocht und unter Rühren vorsichtig bis 25° C. abkühlt, damit nicht schon ein Teil des Borax an den Kesselwänden auskristallisiert. Man rührt diese verdickte Mischung in die Diazolösung ein, läßt dann nochmals 1/2 Std. klären und zieht die klare Brühe mittelst Hahn am Boden des Fasses durch ein feines Sieb ab, da man sie wegen der Verdickung nicht mehr filtrieren kann. Am Boden des Fasses bleibt ein brauner, körniger Rückstand. Man erhält ca. 100 l Brühe à 27 g Base.

Die Standflotte für die Tröge dosiert man reichlich und nimmt je

15 l Diazolösung = 409 g Base,
23 l kaltes Wasser und
2 l Tragantschleim (50 g pro Liter).
40 l Standflotte, enthaltend ca. 10 g Base pro Liter.

Das Garn wird wie bei Rot zweipfündig passiert, jedoch nur leicht ausgequetscht, so daß man jedesmal 1200 ccm Diazolösung nachbessern muß, was ca. 32 g Base entspricht.

Unter der Annahme eines Schleuderns der naphtholierten Garne auf nur 60 % würde sich in diesem Falle die Konzentration der Nachbesserung auf 24,5 g berechnen, während sie bei 50 %igem Schleudern gar nur 22 g wäre. Mit Rücksicht auf die größere Zersetzlichkeit des Diazokörpers muß man aber schon mit größerem Überschuß arbeiten, um sicher zu gehen.

Von einer Wiedergewinnung der noch im Garn enthaltenen Entwicklungsbrühe muß man gleichfalls absehen und das Garn sofort zum Waschen bringen. Die Standflotte, welche anfangs ganz hell ist, trübt sich beim Arbeiten stark und enthält auch ziemlich viel Farblack, obwohl noch so viel Diazokörper darin enthalten ist, daß man 3 kg Garn ohne Nachbesserung entwickeln kann, wobei in der Farbe kein Unterschied zu finden ist. Erst wenn man weitere 2 kg durchnimmt, ist das letzte etwas heller, matter und blauer.

Das entwickelte Garn wurde sofort auf der Sulzerschen Waschmaschine gewaschen und geseift mit Seife und Soda, wie bei Nitranilinrot üblich. Auch hier waren die ersten Pfunde in der Nuance etwas trüber als die weitere Partie.

Nachdem sich aber die Farbe wesentlich höher kalkuliert als Nitranilinrot, hat sie in Kundenkreisen wenig Anklang gefunden, so daß ich auch nicht Gelegenheit hatte, darauf eine regelmäßige Fabrikation

einzurichten und zu beobachten. Die gegebenen Anhaltspunkte dürften jedoch vorkommendenfalls genügen, um sich ein Urteil bilden und kleinere Posten färben zu können.

8. Bordeaux aus Beta-Naphthol und Alpha-Naphthylamin.

Nachdem man seit mehr als 15 Jahren in der Stückfärberei und Druckerei das Alpha-Naphthylamin in immer steigendem Maße verwendete, hat dessen frische und lebhafte Farbe das früher beliebte mehr braunstichige Alizarin-Bordeaux fast überall verdrängt. Auch in der Garnfärberei und Buntweberei würde die Farbe großen Anklang gefunden haben, wenn es gelungen wäre, sie auf Garn schön und egal zu färben. Obwohl man sich in den ersten Zeiten auch etwas damit beschäftigt hatte, trat das Interesse für Bordeaux mit dem Aufschwunge, welchen das Nitranilin und dessen Derivate (Azophor usw.) in der Garnfärberei in den letzten 10 Jahren nahmen, immer mehr in den Hintergrund, um so mehr als sich bei allen Versuchen immer wieder zeigte, daß die Arbeit beim Färben mit Naphthylamin auf Garn viel schwieriger und empfindlicher ist als mit Nitranilin, während die Färber nur einfach und sicher anzuführende Verfahren suchten.

Ich will zuerst 2 Rezepte besprechen, welche von der Berliner Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation und der Firma Levinstein in Manchester herausgegeben wurden, dann die Vorschriften für Diazotierung nach Angabe der Höchster Farbwerke, sowie Verbesserungen, die sich in der Druckereipraxis ergaben, und zuletzt die Versuche beschreiben, welche ich unternommen habe, um auch das Naphthylamin-Bordeaux im großen auf Garn herzustellen.

a) Naphthylamin-Bordeaux auf Garn.
Vorschrift der Berliner Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation.

Grundierung: 220 g Beta-Naphthol sollen mit
210 g Natronlauge 40° Bé. angerührt, dann mit
5 l kochendem Wasser gelöst und eingestellt werden auf
10 l Grundierung à 22 g Naphthol.

Das trockene Garn soll kiloweise passiert, egal abgewunden oder geschleudert und bei 40—50° C. am rotierenden Haspel getrocknet werden.

Entwicklung: 143 g Alpha-Naphthylamin (1 Molek.) werden mit
110 g Salzsäure 22grädig (ca. 1 Molek., genauer 1,075) und
2 l kochendem Wasser gelöst, unter Rühren mit
220 g Salzsäure 22grädig (2 Molek., genauer 2,15) gemischt und in Eiswasser gegossen. (Zweckmäßiger dürfte es sein, die zuerst erhaltene Lösung von salzsaurem Naphthylamin in die Kältemischung von 220 g Salzsäure und Eis zu gießen.)

Die erhaltene Flüssigkeit darf nicht über 15° C. warm sein; man setzt nun unter Rühren rasch hinzu:

547 ccm Nitritlösung, enthaltend 145 g pro Liter = 79,4 g Nitrit = 1,1 Molek. 95 %ig, rührt noch weitere 20 Min. mehrmals durch, neutralisiert mit
500 g essigsaurem Natron (= 3,7 Molek., also 1,6 Molek. Überschuß) und stellt ein auf
———
10 l, enthaltend 14 g Base im Liter.

Das Entwickeln soll ebenfalls kiloweise geschehen, indem man das Garn in 10 l Standflotte zweimal durchnimmt und abwindet, worauf dann mit 1 l vom gleichen Ansatze nachgebessert wird. Hierauf soll man kalt waschen und seifen mit 2 g Seife im Liter.

Unter der Annahme eines scharfen Schleuderns auf 500 ccm pro 2 Pfund Garn wäre $n_4 = 11$ und die notwendige Nachbesserung $n_x = 14{,}3 + 11 - 1{,}1 = 24{,}2$. Da wir aber nur $n_x = 14{,}3$ haben, so muß n_6 sinken bis auf 4,3 g. Jedenfalls dürfte das Verfahren nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen sein.

b) Naphthylamin-Bordeaux nach Vorschrift von Levinstein in Manchester.

Grundierung: 1000 g Beta-Naphthol,
1000 g Natronlauge 40° Bé.,
29 l Wasser und
3,25 l Türkischrotöl werden gelöst und verdünnt auf
———
60 l à 16,7 g Naphthol.

Entwicklung: 1750 g Alpha-Naphthylamin = 12,25 Molek., gelöst mit kochendem Wasser und
1,3 l Salzsäure (wenn 20grädig 13 Molek.), dann verdünnt mit Wasser, abgekühlt und auf
———
35 l eingestellt. Da die 1,3 l Salzsäure nur zum Lösen der Base reichen, dürfte vor dem Diazotieren noch ca. die doppelte Menge = 2,6 l Salzsäure hinzukommen, hierauf wird diazotiert mit der Lösung von
900 g Nitrit (= 12,4 Molek. 95 %ig) in Wasser, neutralisiert mit
1500 g essigsaurem Natron (= 11 Molek.) und gestellt auf
———
100 l Ansatz à 17,5 g Base.

Über die Arbeitsweise ist mir nichts Näheres bekannt; vermutlich wurde die Standflotte durch Verdünnen mit gleichviel Wasser bereitet.

Nehmen wir für 50 %iges Schleudern $n_4 = 8{,}3$, $n_6 = 8{,}7$, $V_2 = 25$, $s = 1$ l, so ist $n_x = 8{,}7 + 8{,}3 - \frac{8{,}3}{25} = 16{,}7$ gegen 17,5.

Die Konzentration der Nachbesserung wäre also bei glatter Diazotierung genügend.

c) Diazotierungs-Vorschriften für Naphthylamin der Höchster Farbwerke.

In der bereits mehrfach erwähnten Broschüre No. 465 der Höchster Farbwerke über die Azo-Entwickler gibt Herr M. von Gallois folgende Vorschriften für die Diazotierung von Alpha-Naphthylamin als Base, Chlorhydrat in Teig und als kristallisiertes Sulfat in Pulver:

A. 143 g Alpha-Naphthylaminbase werden mit
3 l heißem Wasser und
100 ccm Salzsäure 22° Bé. = ca. 1 Molek. gelöst, dann unter Rühren mit

200 ccm Salzsäure 22° Bé. = ca. 2 Molek. versetzt und durch Zusatz von
2000 g gestoßenem Eis abgekühlt. Bei ca. 0° C. läßt man unter Rühren
260 ccm Nitritlösung (290 g Nitrit pro Liter = 75.4 g 95%iges Nitrit = = 1,04 Molek.) zufließen, etwa 15 Min. stehen und filtriert.

Das Filtrat wird vor Gebrauch neutralisiert mit
300 g essigsaurem Natron = 2,2 Molek. und gestellt auf 10 l.

B. 500 g salzsaures Alpha-Naphthylamin 36%iger Teig = 1 Molek. werden mit
200 ccm Salzsäure 22° Bé. = 2 Molek. und
2 l Eiswasser angeteigt, dann bei 0° bis 2° C. langsam mit
260 ccm Nitritlösung (290 g pro Liter) versetzt und nach 10—15 Min. filtriert.
300 g essigsaures Natron werden dann vor Gebrauch zugegeben und auf 10 l gestellt.

C. 192 g Alpha-Naphthylaminsalz S = 1/2 Molek. normales Sulfat, enthaltend 1 Molek. Base, und 1/2 Molek. = 1 Äquiv. Schwefelsäure werden mit
2 l Wasser angeteigt und dann zur Mischung von
100 g Schwefelsäure 66grädig = 1 Molek. und
2 kg Eis zugefügt. Sodann läßt man unter Rühren bei 0° C. langsam
260 ccm Nitritlösung (290 g pro Liter) zufließen, filtriert nach 1/4 Std. und neutralisiert die nötigenfalls mit Tragant verdickte Lösung mit
300 g essigsaurem Natron, worauf man auf 10 l stellt.

Um die Schwierigkeiten beim Arbeiten mit der freien Base zu vermeiden, hatte man zuerst das Chlorhydrat in Teig gebracht; doch auch dieses entspricht nicht den Anforderungen der Praxis, da es an der Luft eintrocknet und grobkörnig wird, außerdem aber noch chemische Veränderungen erleidet und nachdunkelt.

Auch das Sulfat in Pulver bietet noch nicht die gesuchte Erleichterung beim Arbeiten, weil hierbei sehr leicht undiazotiertes Sulfat zurückbleibt. Ein wesentlicher Fortschritt dagegen ist die Diazotierung mit Schwefelsäure.

d) Verbesserungen aus der Druckereipraxis.

Bei der Verarbeitung von Naphthylaminlösungen in den Druckereien hat man in den letzten Jahren noch einige weitere interessante Beobachtungen gemacht.

Wenn man die mit Acetat neutralisierte Diazolösung ca. 1/2 Std. stehen läßt, scheidet sich eine braunschwarze, schmierige Masse aus, die abfiltriert werden kann, wodurch man dann eine reinere, blauere Farbe ohne den störenden Bronzeglanz erhält. Es handelt sich also offenbar um Nebenprodukte, die sich beim Diazotieren gebildet haben und sehr rasch zersetzt werden.

Eine noch bessere Reinigung soll man durch Zusatz von Zinksalzen vor oder mit dem Acetat erzielen. Von einer Fabrik wurden mir darüber folgende Daten angegeben:

Auf 500 g Naphthylaminchlorhydrat in Teig werden
188 ccm Salzsäure 22grädig und
1875 ccm Eiswasser zugesetzt, vermischt; dann diazotiert man mit
312,5 ccm Nitritlösung (290 pro Liter), verdünnt auf 12 l mit Wasser, und gibt

400—500 g Chlorzink, wahrscheinlich als konzentrierte Lösung, sowie
375 g essigsaures Natron dazu.

Vergleichen wir die Verhältnisse mit der oben angeführten Vorschrift, so sehen wir eine kleine Reduktion der Säuremenge, dafür etwas mehr Nitrit und um 1/4 mehr Acetat.

Zuverlässiger dürfte es sein, anstatt der Mischung von essigsaurem Natron und Chlorzink gleich die entsprechende Menge Zinkacetat zu nehmen. Leider hatte ich keine Gelegenheit, das Verfahren für Garn zu studieren.

In manchen Druckereien, welche über gut eingerichtete Farbküchen und ein geschultes Personal verfügen, bereitete man sich das normale Nitrat des Alpha-Naphthylamins, um ein leicht lösliches Salz zu bekommen, welches sich sehr gut diazotieren lassen soll. Nur verteuert die Anwendung der Salpetersäure das Arbeiten sehr bedeutend.

In einer Färberei sah ich, daß man dem Entwicklungsbade einen Zusatz von Spiritus ca. 2,5 l pro 100 l Bad gab, der offenbar das Netzen erleichtern soll.

Diese Andeutungen dürften genügen, um zu zeigen, daß die Aufgabe der besten Diazotierung des Alpha-Naphthylamins noch lange nicht gelöst ist.

Der Vollständigkeit halber möchte ich noch bemerken, daß man die Lichtechtheit der Farbe ohne wesentliche Schädigung der Nuance erhöhen kann, wenn man erst mit einer Lösung von 30 g Kupfervitriol im Liter kalt imprägniert, schleudert und durch ein Bad mit 40 g phosphorsaurem Natron pro Liter ebenfalls kalt passiert, dann wäscht und trocknet. Das Verfahren eignet sich mehr für Stückfärberei, doch kann es auch für Garn Anwendung finden, wenn die Lichtechtheit der Egalität vorangestellt wird.

Vielleicht läßt sich auch durch Zusatz von zitronensaurem Ammon eine Lösung herstellen, die Kupfer und Phosphorsäure enthält und in einer Passage aufzubringen ist. Ich hatte keine Veranlassung, darüber Versuche zu machen, da man mit der Lichtechtheit des Naphthylamin-Bordeaux für die Zwecke, wo es verwendet wird, zufrieden ist.

e) Meine Versuche über Herstellung von Naphthylamin-Bordeaux auf Garn.

Auf Grund der beim Diazotieren des Naphthylamins nach den verschiedenen angeführten Methoden gemachten Erfahrungen und durch Vergleich derselben mit den für Nitranilin angewendeten entschloß ich mich, auch für das Naphthylamin die Diazotierung mit Hilfe einer Nitritpaste zu versuchen, und führte die Versuche gleichzeitg mit den vorhin beim Beta-Naphthylamin beschriebenen durch. Die Mengenverhältnisse waren genau dieselben, so daß ich von einer Wiederholung absehe. Mit Salzsäure stieg die Temperatur beim Diazotieren von —8° bis auf —3° C. An der Oberfläche der Brühe bildete sich ein schaumiger Brei, der am Filter blieb. Nach Zusatz von Acetat und Dextrin zum Filtrat wurde die Brühe dunkel und gab neuerdings eine dicke Schaumschicht, aus klebrigen und flockigen Klümpchen bestehend.

Mit Schwefelsäure stieg die Temperatur von — 3° auf — 1° C., wobei sich auch etwas kristallinische Ausscheidungen bildeten. Der nach dem Filtrieren und Waschen am Filter bleibende Rückstand war größer als beim Beta-Naphthylaminsulfat. Nach Zusatz von Acetat und Dextrin zum Filtrat bildete sich auf diesem auch eine klebrig-schaumige Haut, aber viel langsamer als beim Chlorid.

Von beiden Lösungen wurden nun nach den beim Beta-Naphthylamin (S. 366) beschriebenen Verhältnissen Entwicklungsbäder hergestellt und je 5 Pfd. von der dort benutzten Grundierung ebenso entwickelt. Auch hier waren die mit Sulfat erhaltenen Färbungen satter und egaler, jedoch auch noch sämtlich zu hell.

Für einen folgenden Versuch benutzte ich daher ebenfalls die beiden verstärkten Grundierungen (S. 367) mit 33,3 g Naphthol im Liter, eine mit mehr Öl, die andere mit Leim, wie beim korrespondierenden Versuche mit Beta-Naphthylamin. Die Diazotierung wurde gleichfalls mit einer Kältemischung vorgenommen. Die Temperatur stieg beim Diazotieren bis 20° C. Nach 1/4 Stunde wurde mit 3 kg essigsaurem Natron neutralisiert und nach einer weiteren halben Stunde filtriert, wobei sehr viel Schaum am Filter blieb. Das Filtrat wurde mit 2.5 l Dextrinlösung B III versetzt und auf 35 l gestellt.

Die Entwicklung wurde wieder so vorgenommen wie beim Beta-Naphthylamin und ergab, wie dies ja auch aus der Druckerei und Stückfärberei bekannt ist, daß die ölreiche Grundierung ein zwar sattes, aber gelbstichiges und stark bronziges Bordeaux liefert, während die ölarme Grundierung eine klarere und blauere Nuance gibt.

Nach dem Entwickeln wurde ebenfalls sofort gespült und dann geseift.

Für weitere Versuche wurde die Stärke der Grundierung auf 30 g Naphthol im Liter reduziert und 10 g Leim pro Liter gelassen. Ein Teil der Grundierung wurde bei 50° bis 60° C. in der Hänge, ein Teil bei 70° bis 80° C. in der Hartmannschen Maschine getrocknet. Vom entwickelten Garn wurde ein Teil sofort auf der Sulzer-Waschmaschine gespült, ein Teil blieb vorher 1/2 Std. liegen. Im fertigen, geseiften Bordeaux zeigte sich nun die Trocknung in der Maschine egaler als die auf der Hänge und das sofort gespülte Garn besser als das 1/2 Std. gelegene. Letzteres hatte einen intensiven, aromatischen Geruch und zeigte merkliche bronzige Streifen, die weder durch warmes Säuren noch in der Seife verschwanden.

Nachdem man in der Druckerei und Stückfärberei die Grundierungen für Bordeaux ganz ohne Öl herstellt und nur etwas Tragant zugibt, welcher bei Garn die Fäden verkleben und das Netzen erschweren könnte, versuchte ich folgende vier Grundierungen nebeneinander:

	1.	2.	3.	4.
Beta-Naphthol . . .	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
Kochendes Wasser . .	10 l	10 l	10 l	10 l
Natronlauge 22° Bé. .	2 l	2 l	2 l	2 l
Wasser	21 l	20,5 l	19 l	18 l
Natronrotöl 70 % . .	—	0,5 l	—	—
Natronlauge 22° Bé. .	—	100 ccm	—	—
Leim	—	—	{ 330 g	—
Wasser	—	—	{ 2 l	1,5 l
Tragantschleim 1 : 10 .	—	—	—	1,5 l.

Einstellung überall auf 33 l, entsprechend 30 g Naphthol im Liter.

In jedem Ansatz wurden 40 Pfd. alkalisch abgekochtes Garn gebeizt, geschleudert und in der Maschine getrocknet.

Um auch beim Entwickeln sicher zu sein, daß auftretende Unterschiede nicht von kleinen Temperaturverschiedenheiten beim Diazotieren herrühren könnten, wurde ein größerer Ansatz bereitet und dann abgeteilt, um auch den Einfluß verschiedener Verdickungsmittel zu studieren.

So wie bei Beta-Naphthylamin wurden auch wieder Versuche mit Dextrin, Tragant und einer essigsauren Leimlösung gemacht.

3530 g Alpha-Naphthylaminbase wurden mit
1980 g Nitrit und
3300 ccm kaltem Wasser angeteigt, dann eingetragen in die Mischung von
4092 ccm Schwefelsäure 1 : 2 = 46° Bé. (= 2046 ccm von 66° Bé.) mit
30 kg zerkleinertem Eis und
50 l Wasser, wobei die Temperatur nicht über + 1,5° C. stieg. Die Diazotierung erfolgt dabei ohne merkliche Gasentwicklung. Dann wurde noch $^1/_2$ Std. lang durchgerührt, wobei das Eis ziemlich verschwand. Hierauf wurden
7425 g essigsaures Natron zugesetzt, durchgerührt zur Lösung, dann nach 1 Std. filtriert, wobei ein schwarzer, schaumiger Brei am Filter blieb, der mit
5 l kaltem Wasser nachgewaschen wurde, um das Filtrat auf

90 l zu stellen. Daraus wurden drei Portionen à 30 l abgeteilt und nun die erste mit 3 l Dextrinlösung B III und 7 l Eiswasser, die zweite mit 800 ccm essigsaurer Leimlösung 1 : 1 und 9,2 l Eiswasser und die dritte mit 1,6 l Tragantschleim 1 : 10 und 8,4 l Eiswasser auf 40 l gestellt.

Die Tröge der Passiermaschine wurden mit 7,5 l Diazolösung und 7,5 l Eiswasser, welches mit den gleichen Verdickungsmitteln versetzt war, gefüllt.

Während das Bad mit Dextrin einen sehr starken, klebrigen Schaum gab, war derselbe bei essigsaurem Leim etwas lichter und lockerer; am besten verhielt sich aber das Bad mit Tragant, welches nur ein sehr leichtes Schaumhäutchen bildete. Die entwickelten Pfunde wurden sofort gewaschen und geseift.

Die besten Resultate ergab Grundierung 2, also ist für Garn ein kleiner Ölzusatz günstiger als gar kein Öl, indem weder Tragant noch Leim allein so vorteilhaft sind. Unter den Entwicklungen war die mit Tragant die beste. Was die Konzentrationsverhältnisse betrifft, so haben wir bei 50 %igem Schleudern der Grundierung $n_4 = 15$ und somit, wenn $V_2 = 15$ und $s = 1{,}2$ l, die Nachbesserung bei einer Anfangsstärke von 14,7 g:

$n_x = 14{,}7 + \frac{15}{1{,}2} - \frac{15}{15} = 26{,}2$, während wir theoretisch 29,4 haben. Allerdings ist hier die Zersetzung eine viel raschere als beim Nitranilin, und ein größerer Überschuß nötig, wenn man sicher arbeiten will.

Diese Verhältnisse bildeten nun die Grundlage der weiteren Ausarbeitung. Eine Verdoppelung der Ölmenge in der Grundierung ergab sofort wieder eine bronzigere Färbung, dagegen zeigte es sich auch hier günstig, die freie Säure im Bade wenigstens teilweise durch Borax abzustumpfen. Dabei ergaben sich folgende Molekularverhältnisse:

1070 g Base = 7,5 Molek. brauchen
600 g Nitrit = 8,3 Molek. (ca. 0,75 Molek. Überschuß),
620 ccm Schwefelsäure 66grädig = 1125 g = 22 bis 22,5 Äquiv.

Nach Abzug von 7,5 Äquiv. für die Base und 8,3 für das Nitrit bleiben 6,2 bis 6,5 Äquiv. freier Säure abzustumpfen.

Zur Neutralisation und Umsetzung mit dem Diazokörper wären 14 Molek. = 1904 g essigsaures Natron nötig, doch erhält man bessere Resultate mit

750 g Borax, was fast genau 2 Molek. sind und 4 Äquiv. Säure sättigt, und

1500 g essigsaurem Natron = 11 Molek., wovon 2,2 bis 2,5 für den Rest der freien Säure verbraucht werden, so daß 7,5 Molek. zur Umsetzung mit dem Diazokörper disponibel sind und 1 Molek. als Überschuß bleibt.

Um die ganze freie Säure mit Borax zu sättigen, müßte man
1146 g Borax = 3 Molek. und zur Umsetzung
1090 oder 1100 g essigsaures Natron = 8 Molek. anwenden.

Was die Ausführung der Diazotierung betrifft, so wurde zeitweilig auch versucht, einen kleinen Teil der Verdickung beim Anteigen der Base mit der Nitritlösung zuzusetzen, was den Vorteil hatte, daß man eine sehr homogene, nicht so rasch absetzende Paste erhielt; aber die Verdickung störte wieder beim folgenden Filtrieren, so daß ich später davon abging.

Die Konzentration der Brühe konnte bis auf 21 g Base pro Liter Diazolösung und 10,5 g pro Liter Standflotte reduziert werden, aber die Hauptschwierigkeit lag in der Bildung einer bronzierenden Haut- und Schaumschichte an der Oberfläche der Entwicklungsbrühe, welche sich sofort an das eintauchende naphtholierte Garn anhängte und dunklere, bronzige Flecken und Streifen erzeugte, die nicht mehr zu entfernen waren.

Nachdem es sich hierbei um Ausscheidungen handelt, die sich während des Arbeitens immer wieder aufs neue bilden, müßte man sehr oft unterbrechen, um die Brühe zu filtrieren, was wegen der Verdickung sehr schlecht geht. Ich suchte daher diesen Übelstand durch Anbringung einer fortwährend wirksamen Filtrier-Vorrichtung zu beheben. Nachdem nun aber diese Substanzen das Filter, wenn es dicht genug ist, sehr rasch verstopfen würden, darf man dasselbe nicht zu lange benutzen, ohne es wieder zu reinigen.

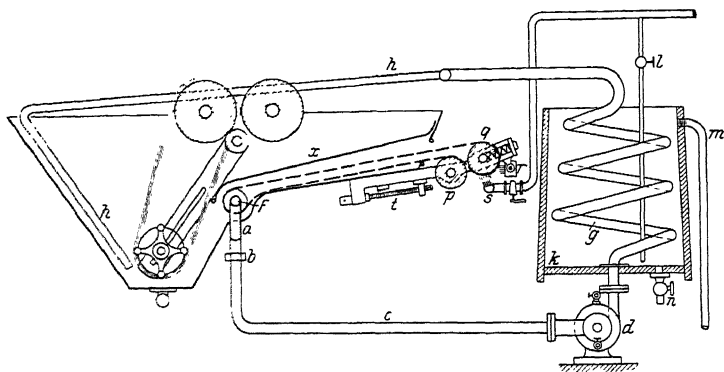



Fig. 53.

Endlich ist noch zu bedenken, daß die zu entfernenden Stoffe hauptsächlich in der auf der Oberfläche schwimmenden Schaum- und Hautschicht enthalten sind, so daß eine Entnahme der Brühe vom Boden des Troges wenig Nutzen hätte.

Auf Grund dieser Erwägungen ließ ich nun an einer Timmerschen Passiermaschine folgende Einrichtung anbringen (Fig. 53). An der

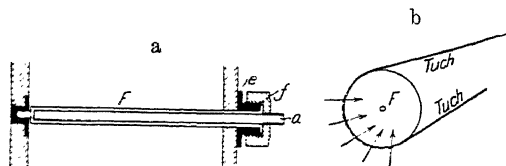
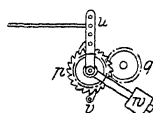



Fig. 54. Fig. 55.

Stelle, wo der Sumpf des Troges in die flache Mulde übergeht, wurde eine Kröpfung angebracht, welche das Einschieben eines Rohres *F* (Fig. 54a) aus starkem Nickelblech (ca. 3 cm Durchmesser) gestattet. Dieses Rohr hat am rückwärtigen, geschlossenen Ende einen Zapfen mit Vierkant, der sich in eine Lagernut am Trog einschieben läßt und eine Verdrehung des Rohres hindert. Am vorderen Ende ist eine Flansche bezw. ein Bord angesetzt, der sich auf die von außen angeschraubte Messingbüchse *e* legt und durch die Überwurfmutter *f* mit dem Bord des anschließenden Bleirohres *a* abgedichtet wird.

Die von den beiden Trögen kommenden Bleiröhren *a* laufen in eine Gabel zusammen, die mittelst der Verschraubung *b* an das zur Pumpe *d* führende Saugrohr *c* angeschlossen ist. Das Druckrohr der Pumpe ist mit einer Bleischlange *g* verbunden, welche im Kühlfaß *k* (das mit Wasserzufluß *l*, Überlauf *m* und Ablaßhahn *n* versehen ist und entweder durch ständig zirkulierendes Wasser oder noch besser durch Füllung mit Eis die Schlange und deren Inhalt kühlt) liegt und sich oberhalb desselben in zwei schwächere Bleirohre *h* spaltet, welche die gekühlte Brühe den Trögen von vorn zuführen.

Damit bei vorkommenden Differenzen zwischen den beiden Leitungen nicht der eine Trog auf Kosten des anderen mehr Flotte erhält, müssen die beiden Tröge durch ein nicht zu enges Bleirohr, das man zweckmäßig an die Abflußspunde anschließt, in Verbindung gesetzt werden. Außerdem schaltet man in die Röhren *h* noch je einen Schlauch mit Quetschhahn ein, wenn man keine Hartbleihähne verwenden will.

Wenn wir die Röhren *F* mit einer Perforation versehen und die Tröge hoch genug füllen — man braucht dazu pro Trog 25—30 l Flotte — so würde diese Einrichtung eine stetige Mischung und Kühlung der zirkulierenden Flotte bewirken, was schon ein Vorteil ist, da man in die Tröge kein Eis geben und auch keine Kühlschlange hineinlegen kann.

Die Hauptsache ist aber nicht die Kühlung, sondern die Filtration, welche ich in folgender Weise erreiche:

Die aus glattem Nickelblech hergestellten Rohre *F* (Fig. 54a, b) sind nicht an ihrem ganzen Umfange, sondern nur ca. $^1/_3$ desselben perforiert, und die Löcher gehen auch nicht bis an die Enden, sondern ca. 5 cm ist auf beiden Seiten volle Wand. Würde man über dieses Rohr nun einen passenden Schlauch aus dichtem, wolligem Gewebe schieben, so hätte man ein Filter, das unter der Wirkung der Pumpe die trübe und schaumige Flüssigkeit nahe der Oberfläche ansaugt und die unlöslichen, klebrigen und flockigen Bestandteile an seiner Außenseite zurückhält, so daß nur das klare Filtrat durch die Pumpe und den Kühler geht.

Dadurch wäre aber das Filter in kürzester Zeit verstopft und dann unwirksam. Ich verwendete daher als Filter einen endlosen Baumwollfilz, wie derselbe zu Walzenüberzügen bei einigen Spezialfirmen, z. B. Dollfus und Noack in Mülhausen, in allen Größen zu haben ist. Dieses Filtertuch wird um das Rohr *F* gelegt, so daß es die Perforationen vollständig überdeckt, und am anderen Ende durch die mittelst der Schrauben *t* stellbare Quetschwalze *q* angespannt. Mit Hilfe der beiden Walzen *p* und *q*, welche das Tuch halten, ist man nun imstande, wenn das Stück, welches auf dem Rohr *F* liegt und als Filter dient, sich verstopft, das Tuch um ein Stück weiterzurücken, so daß wieder eine frische Stelle zur Wirkung gelangt.

Damit nun der am Filter sitzende Schlamm nicht wieder in den Trog zurückkommt, muß man diese Stelle nach oben zurückziehen und gleich-

zeitig dafür sorgen, daß die beim Passieren und Ausquetschen vom Garn herabfließende Brühe das Filtertuch nicht wieder abspült. Zu diesem Zwecke ist ein Schirm x aus leichtem Nickelblech über dem Tuch in den Trog eingesetzt, so daß das schlammbeladene Filter durch einen Schlitz in der Rückwand des Troges endlich hinaus zur Walze q gelangt.

Dort wird der größte Teil des Schaumes und Schlammes durch eine Bürstenleiste r abgestreift und, was noch bleibt, durch das aus Rohr s spritzende Wasser abgespült, worauf das Tuch zwischen den beiden Walzen q und p, von denen wenigstens eine einen Kautschukmantel hat und deren Pression mittelst Schraube und Feder regulierbar ist, ausgequetscht wird und wieder gereinigt durch den Schlitz unterhalb zum Filterrohr F zurückkehrt.

Dieses Weiterrücken kann man am einfachsten von Hand ausführen, indem man von Zeit zu Zeit die Walze q etwas dreht. Um aber Irrtümer und ein Zurückdrehen zu vermeiden, ist es besser, auch dies mechanisch tun zu lassen, indem man am inneren Ende der Walze p ein Schalträdchen aufsetzt (Fig. 55), dessen Schalthebel u mittelst eines Drahtes von der verschiebbaren Quetschwalze der Passiermaschine oder aber von dem Tritthebel aus nach jeder Operation um ein Stück weitergerückt wird, während beim Rückgange die Sperrklinke v das Schaltrad festhält und Gewicht w den Schalthebel wieder in die Anfangsstellung bringt. Am äußeren Ende trägt die Walze p ein Zahnrädchen, welches in ein auf q sitzendes zweites Zahnrad eingreift, um ein Gleiten der Walzen oder des Tuches zu hindern. Auf diese Weise kann man nach Öffnung der Lager die Walze q mit dem Tuch behufs Reinigung leicht herausnehmen, ohne am Schaltwerk etwas zu ändern.

Wenn man das Filter nicht braucht, also beim Grundieren oder Entwickeln von Nitranilinrot, so nimmt man nach Lösung der Muttern f die Filterröhren F heraus, zieht dann das Filtertuch durch den Schlitz rückwärts heraus und schließt die Trogöffnungen durch Kappenschrauben.

Die Bleiröhren nimmt man bei b ab. Der Apparat ist leicht anzubringen und leistet bei Brühen, die ständig Trübungen erzeugen, gute Dienste. Als Pumpe wäre jedoch eine rotierende Kapselpumpe vorzuziehen, da es bei Zentrifugalpumpen leicht vorkommen kann, daß sie Luft saugen und dann erst wieder gefüllt werden müssen. Außerdem braucht man ja auch keine so starke Zirkulation, so daß eine langsamer laufende Pumpe vollauf genügt.

Mit Hilfe einer so ausgerüsteten Passiermaschine konnte ich dann daran gehen, Naphthylaminbordeaux auch in größeren Posten zu färben.

Als Grundierung wurde folgender Ansatz benutzt:

3 kg Beta-Naphthol gelöst mit
30 l kochendem Wasser und
6 l Natronlauge 22 grädig, dazu

1500 g Natron-Türkischrotöl 70 %ig (wahrscheinlich wird auch hier bei späterer Berührung mit hartem Wasser Monopolseife vorteilhaft zu verwenden sein),
61 l warmes Wasser und
100 ccm Natronlauge 22° Bé. zum Klären des Öles sowie zweckmäßig
500 g Leim, das Ganze gestellt auf

100 l. Stärkere Grundierungen geben schon leicht bronzige Farben, während schwächere Grundierungen ein zu mageres Bordeaux liefern.

Die Manipulation ist genau wie bei Nitranilinrot-Grundierung.

Bezüglich der Entwicklung hat sich ergeben, daß man 150 Pfd., mitunter sogar 200 Pfd. auf einer Standflotte durchnehmen kann, doch arbeitet man sicherer, wenn man für je 100 Pfd. einen frischen Ansatz verwendet, wobei man in der Konzentration nicht über 10,5 bezw. 21 g Base zu gehen braucht.

1900 g Alpha-Naphthylaminbase werden mit
10 l kaltem Wasser möglichst gut und gleichmäßig angeteigt, dann
1080 g Nitrit zugesetzt und darin gelöst. Diese Paste wird dann portionenweise eingetragen in die Mischung von
30 l kaltem Wasser mit
26 kg zerkleinertem Eis (dieses Mengenverhältnis hängt von der Wassertemperatur ab und ist die Eismenge so zu dosieren, daß die Temperatur beim Diazotieren nicht über + 3° C. steigt, andererseits aber auch, wenn die Brühe aufs Filter kommt, das Eis geschmolzen ist, da man sonst zu wenig Brühe hätte; obige Menge gilt für ein Wasser von 15 bis 18° C.) und
2220 ccm Schwefelsäure 1 : 2 (46° Bé.) = 1110 ccm von 66° Bé.
Man rührt $^1/_2$ Std. durch, damit sich alles löst, dann setzt man die Lösung von
2 kg essigsaurem Natron und
1 kg Borax in
10 l Wasser zu.

Diese Lösung muß, da sie beim Erkalten und Stehen auskristallisiert, frisch kochend bereitet und im Duplexkessel bis ca. 25° C. abgekühlt werden, worauf man sie in die Diazolösung, welche bei richtigem Arbeiten noch etwas Eis enthält, einrührt. Hierbei wird die freie Säure zur Hälfte vom Borax, der Rest durch Natriumacetat abgestumpft, da die Schwerlöslichkeit des Borax es nicht gestattet, die ganze Menge auf einmal hineinzubringen, so daß der Diazokörper vorläufig nur zur Hälfte in Acetat umgesetzt wird.

Man läßt dann $^1/_2$ bis 1 Std. klären und zieht mittelst Hahn durch ein Filter ab, indem man für die Diazotierung eine ähnliche Garnitur anwendet wie zum Lösen und Klären von Azophorrot. Das Filter läßt man nur gut abtropfen, wäscht aber nicht mehr nach. Zum Filtrat setzt man dann unter gutem Durchrühren hinzu

10 l Tragantschleim (50 g pro Liter), in welchem man vorher die restliche Menge von
1 kg Borax heiß gelöst und abgekühlt hat. Der Ansatz gibt

90 l Entwicklungsbrühe für Bordeaux mit 21 g Base pro Liter. Aus Borax und der vorhandenen Essigsäure bildet sich wieder essigsaures Natron, das den Diazokörper nun vollständig in Acetat überführt.

Man beschickt nun jeden Trog der Passiermaschine mit
15 l Diazolösung,
13,5 l möglichst kaltem Wasser und
1,5 l Tragantschleim (50 g pro Liter); noch besser ist es aber, wenn man sich für diesen Zweck durch vorheriges Verkochen und Abkühlen ein schwaches Tragantwasser vorbereitet hat und dieses zum Verdünnen benutzt.

30 l Standflotte pro Trog mit 10,5 g Base pro Liter.

Die Temperatur der Entwicklungsbrühe soll möglichst niedrig sein, man kann 6—8° C. leicht erreichen und auch erhalten.

Wenn die Brühe in Ordnung ist, darf sich beim Entwickeln nur ein leichter, heller Schaum zeigen. Sowie an dessen Oberfläche fuchsinartig schimmernde Flocken und Häute auftreten, ist dies ein Zeichen, daß die Zersetzung der Brühe eine rapide ist oder daß der Filterapparat nicht funktioniert. In diesem Falle muß man die Entwicklung unterbrechen, den Schaum tunlichst beseitigen und das Filter in Ordnung bringen. Wiederholt sich aber die Erscheinung in kurzer Zeit, so bleibt nichts anderes übrig, als die Standflotten zu erneuern.

Nach dem Entwickeln wird nur leicht abgequetscht und mit je 1200 ccm Diazolösung nachgebessert. Eine Wiedergewinnung der im Garn enthaltenen Flotte ist ausgeschlossen: die Strähnen müssen möglichst rasch gewaschen werden.

Die Konzentration der Nachbesserung berechnet sich auf:

$$n_x = 10,5 + \frac{15}{1,2} - \frac{15}{30} = 22,5 \text{ gegen } 21 \text{ g},$$

so daß n_6 auf 9 g sinken muß, was bei 50 Pfd. pro Trog noch nicht stört.

Nach dem Waschen wird geseift mit Seife oder Seife und Soda wie bei Rot. Eines Versuches will ich noch hier Erwähnung tun, weil beim Bordeaux die Lackbildung in der Brühe immer eine beträchtliche ist. Wenn diese Lackbildung durch Naphthol bedingt ist, das sich vom Faden herablöst, so müsste ein Zusatz von Glaubersalz in größeren Mengen zum Diazobade, welcher die Lösung des Naphtholnatriums erschwert, dagegen helfen. Ich setzte daher zu 150 l einer solchen Diazobrühe 10 kg kalziniertes Glaubersalz hinzu, ohne aber einen besonderen Effekt zu finden, so daß ich annehmen muß, die Lackbildung spielt sich zum größten Teile zwischen dem Diazokörper und dem aus ihm durch Zersetzung entstandenen Alpha-Naphthol ab, weshalb der Lack dunkel gefärbt ist

und, da er teilweise auch innerhalb der Faser entsteht, sich nicht vollständig entfernen läßt.

Jedenfalls ist daraus ersichtlich, daß die Färberei von Bordeaux mit Alpha-Naphthylamin eine viel größerere Aufmerksamkeit und genaueres Arbeiten erfordert und bei weitem nicht die Sicherheit des Erfolges bietet wie das Färben von Nitranilinrot, so daß es nur in sehr gut eingerichteten Färbereien, wo man über geschulte und intelligente Arbeiter verfügt, mit Erfolg aufgenommen werden kann, während man bei bloß handwerksmäßiger Arbeit und mangelhafter Einrichtung kaum eine egale und brauchbare Partie zustande bringen wird.

9. Versuche über die Anwendung von Dianisidin und ähnlichen Produkten (Azophorblau der Farbwerke Höchst, Diazoblau der Mülhausener Chem. Prod.-Fabriken).

Nachdem man mit der Anwendung des Nitranilins auf Garn erfolgreich war und andererseits durch das von Stork gefundene Verfahren: Zusatz von Kupfersalzen zu den Diazolösungen mit Dianisidin auf Stück und im Druck schöne, grünstichige und lichtechte Blaus herstellen konnte, ist es begreiflich, daß man den Wunsch hatte, dieses Blau auch auf Garn anwenden zu können. Bietet nun schon die Anwendung auf Stück große Schwierigkeiten, wie Herr M. v. Gallois auf S. 41 der Broschüre No. 465 der Höchster Farbwerke anführt, indem das Neutralisationsverhältnis zwischen Grundierung und Entwicklungsbad von der Zeitdauer der Passage und noch manchen anderen Faktoren abhängt, so wachsen dieselben noch mehr, wenn man das Färben von Garn oder losem Material in Betracht zieht.

Die in der Druckerei und Stückfärberei anwendbare Methode, das essigsaure Natron in die Grundierung zu nehmen, ist dann ausgeschlossen, weil das Netzen des Garnes längere Zeit erfordert, so daß das leicht lösliche Natriumacetat längst herausgelöst und von der Säure des überschüssigen Entwicklungsbades aufgezehrt sein wird, ehe die Kupplung zu Ende ist, ganz abgesehen von den prinzipiellen Hindernissen, welche das Dianisidin als Diamidokörper bietet.

Es blieb daher nichts anderes übrig, als doch das essigs. Natron zur Diazolösung zu geben.

Ich benutzte eine Grundierung, welche im Liter

25 g Beta-Naphthol,
42 ccm Natronlauge 22° Bé. als zulässige Minimalmenge und
10 g Oxyöl-Ammoniak (Dr. Schmitz in Heerdt) enthielt.

Das Garn wurde von Hand passiert, egalisiert und 3 Std. getrocknet.

Für die Entwicklung wurde Dianisidinsalz nach dem in der Stückfärberei gebräuchlichen Verfahren mit Salzsäure und kochendem Wasser gelöst, abgekühlt, mit der nötigen Menge Dextrinlösung (20 g Dextrin pro Liter fertiger Brühe gerechnet) versetzt und durch Zusatz der Nitritlösung diazotiert, wobei sich ziemlich rasch eine schaumige Haut bildet —

ein Zeichen, daß der Diazokörper bei Gegenwart von Dextrin nicht haltbar ist. Der Ansatz wurde so eingestellt, daß er $^1/_{10}$ Molek. Dianisidin im Liter enthielt, entsprechend $^2/_{10}$ Molek. Nitranilin. Daraus wurden die Standflotten durch Verdünnung aufs doppelte Volumen bereitet, wozu wieder 2 $^0/_0$ iges Dextrinwasser benutzt wurde.

Zu dem so verdünnten Ansatze kamen dann die Zusätze von Natriumacetat, Kupferchlorid usw., während ein gleich großes Quantum unverdünnten Ansatzes, mit denselben Mengen dieser Zusätze vermischt, als Nachbesserung benutzt wurde.

Das Garn wurde 1 pfündig entwickelt und mit je $^1/_3$ l nachgebessert. Bevor es gewaschen wurde, blieb es 1 Std. liegen, um dem Dianisidin Zeit zum Kuppeln zu lassen.

Ein Ansatz, welcher nur mit essigsaurem Natron versetzt wurde, zeigte noch intensivere Schaumbildung. Beim Entwickeln nahm das Garn eine violette Farbe an, während sich viel Niederschlag im Bade bildete. Die Nuance der aufeinander folgenden Pfunde wurde allmählich etwas blauer. Ein Teil der Partie wurde hierauf gespült und heiß gekupfert, der Rest ungespült kalt gekupfert, dann beides gewaschen und geseift.

Ein folgender Ansatz wurde mit essigsaurem Natron und Kupferchlorid versetzt, wobei die Brühe sogar überschäumte. Das Garn nahm darin eine schmutzige Bordeauxfarbe an, die auch durch Kupfern kein Blau oder Violett ergab.

Die Übelstände, welche sich infolge der geringen Schweißechtheit des Dianisidin-Kupferlackes ergaben, verminderten auch das Interesse für die Anwendung dieser Farbe auf Garn. Die Versuche, dem Dianisidin durch Einführung eines Halogens einen stärker sauren Charakter zu verleihen und hierdurch den Kupferlack widerstandsfähiger zu machen, führten zwar zu keinem Resultat, weil sich das Dianisidin dabei wieder in 2 Molek. substituiertes Anisidin spaltete und kein Blau, sondern ein Rot lieferte, dagegen führte der von mir eingeschlagene Weg, zum Grundieren anstatt Beta-Naphthol eine molekulare Mischung desselben mit Beta-Oxy-Naphthoësäure (Schmelzpunkt 216° C.) und auch mit einigen ähnlich wirkenden Naphthol-Sulfosäuren zu verwenden, zu einem Blau, das sein Kupfer an verdünnte Säuren nicht so leicht abgibt, wie dies der Naphthollack tut, und daher als schweißecht gelten kann.

Da ich bei diesen Versuchen immer eine Nitranilinfarbe auf die verschiedenen Naphthol-Präparationen mit drucken ließ, führten dieselben auch zur Beobachtung über den bläuenden Einfluß der F-Säure, welche dann in Mischung mit Beta-Naphthol als Naphthol R in den Handel kam, während eine Mischung von Naphthol mit der genannten Oxy-Naphthoësäure und einer Naphtholsulfosäure als schweißechtes Naphthol D geliefert wurde.

Als nun auch das Dianisidin in Form einer haltbaren Diazoverbindung als Azophorblau (Sulfat, mit Zusatz von Zinksulfat eingedampft) erzeugt wurde, nahm ich die Versuche auf Garn nochmals auf.

Die Grundierung bestand einerseits aus:

25 g Beta-Naphthol,
42 ccm Lauge 22° Bé. und } pro Liter,
10 g Oxyöl-Ammoniak

während andererseits die äquivalente Menge von 33,3 g Naphthol D benutzt wurde. Als Entwicklungsansatz wurden je

390 g Azophorblau gelöst mit
3 l kaltem Wasser, filtriert und nachgewaschen mit
650 ccm Wasser, so daß die saure Azophorlösung
3,75 l betrug.

Zum Neutralisieren wurde für den ersten Ansatz die Lösung von 360 g essigsaurem Natron in 1000 ccm Wasser = 1250 ccm zugesetzt, während für den zweiten Ansatz 360 g essigsaures Natron und 200 g Dextrin in 900 ccm Wasser und für den dritten 360 g essigsaures Natron und 200 g Tragantschleim (100 g im Liter, also 20 g Tragant enthaltend) mit 700 ccm Wasser gelöst auf 1250 ccm gestellt wurden.

Die Ansätze wurden alle gleichzeitig kalt gemischt und blieben zwei Stunden stehen, wobei der dextrinhaltige Ansatz zwar mehr Schaum hatte als die beiden übrigen, ohne jedoch sonstige Anzeichen einer rascheren Zersetzung zu zeigen.

Hierauf wurden die Ansätze mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und das grundierte Garn darin entwickelt, wobei nur wenig Lack abfiel. Nach $^1/_4$ Std. wurde ein Teil gut gespült und dann nochmals auf die 1 : 5 verdünnte Grundierbrühe gestellt (kalt), um dem einseitig gekuppelten, violetten Zwischenprodukt Gelegenheit zu geben, sich nun nochmals mit überschüssigem Naphthol zu kuppeln; ein Teil blieb unbehandelt und der Rest wurde gekupfert.

Ebenso wurde ein Teil des nochmals auf Naphthol gestellten Garnes gekupfert. Die erzielten Resultate waren in allen Fällen wenig befriedigend.

Beim nochmaligen Naphtholieren färbte sich die Brühe etwas violett, das Garn wurde aber kaum blauer. Die Nuance war eher ein Puce als ein Violett, und ging durch Kupfern und Seifen in ein Violettschwarz über. Das Verfahren ist also praktisch ohne Wert.

Als nun im Laboratorium der Höchster Versuchsdruckerei für das Färben von Azophorblau auf Stück eine wesentliche Verbesserung durch die Ausarbeitung des sogen. Dreibadverfahrens gefunden war, welches darin bestand, daß man eine normale Grundierung ohne Natriumacetat anwendet, die getrocknete Ware hierauf erst durch die saure Azophorblaulösung und dann sofort durch ein Bad mit essigsaurem Natron passiert, in welchem nun die Kupplung bei Gegenwart einer beschränkten Menge Diazokörper und überschüssigem Natriumacetat sehr schön und glatt erfolgt, glaubte man auf Grund einiger dort mit Garnschnellern gemachter Versuche schon das Problem der Färberei von Azophorblau auf Garn gelöst

und die der Anwendung von Diamidokörpern früher im Wege stehenden Schwierigkeiten mit einem Schlage beseitigt zu haben.

Damit man beim Dreibad-Verfahren gleichmäßige Resultate erzielt, muß die Diazolösung so stark sauer gehalten werden, daß beim Netzen der naphtholierten Ware sofort das Naphthol unlöslich ausgeschieden wird, ehe es sich herauslösen oder kuppeln kann, wobei sich gleichzeitig die Faser mit der sauren Diazolösung imprägniert. Gelangt sie dann in diesem Zustande ins dritte Bad, welches aus einer neutralen Natriumacetatlösung besteht, so wird die freie Säure abgestumpft und der Diazokörper in Acetat übergeführt, worauf er nun unter den für die Erzielung des zweiseitig gekuppelten blauen Azofarbstoffes günstigsten Bedingungen — nämlich bei Naphtholüberschuß gegenüber einer bestimmten und beschränkten Menge Diamidobase — zur Wirkung kommt.

Größere Mengen freier Essigsäure im dritten Bade sind schädlich, weil sie bei gewöhnlichem Naphthol das Kupfer in Lösung zurückhalten, so daß man anstatt Blau ein wenig lichtechtes Violett erhält. Andererseits darf das Bad aber auch nicht alkalisch sein, da sich sonst der freie Diazokörper bildet, welcher leicht verharzt. Es wäre somit notwendig, immer genau so viel Lauge nachzusetzen, wie Essigsäure frei wurde, was eine peinlich genaue Arbeit erforderte. Ich habe mir in der Weise geholfen, daß ich dem essigsauren Natron einen Überschuß an Kreide zusetzte, welche, ohne selbst eine störende Alkaliwirkung zu haben, die Anhäufung freier Säure im Bade hinderte. Solange ungelöste Kreide sichtbar vorhanden war, konnte man ruhig annehmen, daß das Bad brauchbar sei.

Die ersten Versuche, um mich über die Brauchbarkeit des Dreibad-Verfahrens für Garnfärberei zu informieren, machte ich mit loser Baumwolle, welche für Mittelblau mit 25 g Naphthol, 37,5 ccm Lauge 22° Bé. und 50 g Rizinus-Ammoniak-Seife und für Dunkelblau mit 40 g Naphthol, 60 ccm Lauge 22° Bé. und ebenfalls 50 g Rizinus-Ammoniak-Seife pro Liter grundiert, geschleudert und getrocknet wurde.

Das Diazobad enthielt pro Liter:

für Mittelblau: 18 g Azophorblau, 25 ccm Kupferchlorid 40° Bé., 2 g Chromsäure,

für Dunkelblau: 30 g Azophorblau, 40 ccm Kupferchlorid 40° Bé. und 3,3 g Chromsäure.

Die naphtholierte Faser zeigte nach dem zweiten Bade eine braune Färbung. Die Bäder blieben ziemlich klar.

Die geschleuderten Proben kamen dann ins dritte Bad, das pro Liter 25 bezw. 40 g essigsaures Natron enthielt, worin die Faser violett wurde, während viel Lack abfiel oder sich außerhalb der Faser bildete. Hierauf wurde wieder geschleudert, kalt gewaschen und geseift, wobei die Seifenbrühe dunkelblauviolett wurde, während die Faser zwar blauer, aber viel heller herauskam.

Durch ein folgendes Dämpfen nahm sie einen grüneren Ton an.

Zusätze, welche dem Acetatbade direkt eine alkalische Reaktion erteilten, wie Soda, Lauge, Ammoniak, kohlensaures Ammon, lieferten stets rotstichigere Violettfärbungen und erwiesen sich daher schädlich.

Die gefärbte Faser war schon vor dem Seifen rauh und klebrig, daher eine Verwendung zu Spinnzwecken aussichtslos.

Ich versuchte nun ferner eine Azophorblaulösung von doppelter Stärke, 60 g pro Liter, mit den entsprechenden Mengen Kupferchlorid und Chromsäure versetzt, sowohl unverdünnt, wie auch auf $^1/_4$ abgeschwächt zu benutzen, und zwar nahm ich zum Verdünnen nicht Wasser, sondern 1 $^0/_0$ige Schwefelsäure, damit die Acidität des Bades nicht zurückgeht. Eine zweite Versuchsreihe enthielt außerdem noch 25 g Dextrin im Liter. Ebenso wurde dem dritten Bade für diese Reihe ein Zusatz von 30 g Dextrin pro Liter gegeben.

In allen Fällen trat jedoch im dritten Bade starke Lackbildung auf. Ein Zusatz von etwas Natronlauge während der Behandlung half dagegen gar nichts, machte aber die Nuance sofort röter. Die Proben, welche in verdünnten und sauer gehaltenen Azophorbädern passiert waren, gaben Violett, das beim Seifen in ein allerdings viel lichteres Blau übergeführt wurde. Je stärker die Azophorbrühen waren, um so braunstichiger erschienen die Farben vor dem Seifen, während sie nachher ein fahles und rotstichiges Violett lieferten. Die unverdünnte Diazolösung gab ein Rotbraun, das sich in der Seife kaum änderte.

Die unter Verwendung dextrinhaltiger Flotten erhaltenen Färbungen waren etwas satter und dunkler, aber sonst damit übereinstimmend. Die Egalität war bei allen eine sehr schlechte.

Bereits auf Grund dieser Vorversuche war zu sehen, daß die Anwendung des Dreibad-Verfahrens für Garn praktisch aussichtslos sei.

Ich machte nun trotzdem nochmals einen Versuch mit den beiden Grundierungen von 25 und 40 g Naphthol pro Liter, wobei ich ersterer 10, letzterer 15 g Rizinus-Ammoniak-Seife pro Liter zusetzte. Da man bei Garn zum Entwickeln mindestens die 25fache Flottenmenge braucht, während ich bei der losen Baumwolle nur das 8fache hatte, so erschien bei Garn ein separater Säurezusatz entbehrlich.

Für das Mittelblau wurde das Bad aus 18 g Azophorblau, 25 ccm Kupferchlorid 40° Bé. und 2 g Chromsäure pro Liter bereitet, während für Dunkelblau 30 g Azophorblau mit 40 ccm Kupferchlorid 40° Bé. ohne Chromsäure benutzt wurde. Von jedem Ansatz wurde die eine Hälfte nur mit Wasser, die andere unter Zusatz von 20 g Dextrin pro Liter eingestellt.

Hierbei zeigte sich, daß die chromsäurehaltige Lösung auch nach dem Dextrinzusatze klar bleibt, während die chromsäurefreie Lösung eine schwache Gasentwicklung und beim Stehen einen gelblich-weißen Schaum gibt.

Beim Passieren blieben die Bäder klar, während das Garn eine schmutzig-violettbraune Farbe annahm. Damit der Diazokörper sich mit

einem Teile des durch die Säure ausgeschiedenen Naphthols zu einem Zwischenprodukt verbinden und so der Auswaschung im dritten Bade besser widerstehen könne, blieben die abgewundenen Färbungen 1/4 Std. liegen, worauf sie in das mit 25 g essigsaurem Natron und bei 2 Ansätzen auch mit 20 g Dextrin bestellte dritte Bad kamen.

Die Mittelfarbe wurde darin erst violettrot, dann blauviolett, das Bad färbte sich erst rotlila, dann wurde es trüb und schied violettblauen Lack aus. Das dunkle Garn wurde hierbei rotviolett, das Bad ähnlich, nur noch röter.

Nach zweistündigem Liegen, wodurch die Reaktion Zeit genug hatte, wurde kalt gewaschen und geseift mit 2 g Seife pro Liter 1/4 Std. bei 60° C., wobei sehr viel Lack abgerissen wurde. Die Mittelfarbe ergab fertig ein leidliches Blau mit vielen violetten und violettroten Streifen (es scheint fast, als ob das Tetrazo-Dianisidin sich wieder spalten würde in 2 Molek. Diazo-Anisidin, dessen Azofarbstoff rot ist), während die dunkle Färbung überhaupt nicht blau wurde, sondern eine Nuance zeigte, die zwischen Prune und Puce liegt und am ehesten mit einem Paillac aus Alizarin auf Eisen-Tonerdebeize zu vergleichen ist.

Obwohl es nach diesen Versuchsresultaten für mich keinen Zweifel mehr geben konnte, daß man auch nach dem Dreibad-Verfahren kein Dianisidinblau auf Garn färben könne, wurde diese Möglichkeit von anderer Seite immer noch verteidigt, so daß selbst Herrn M. v. Gallois auf S. 12 der Broschüre 465 die Bemerkung machen mußte: „Das Dreibad-Verfahren ermöglicht auch das Färben von Baumwollgarn mit Dianisidin oder Azophorblau, nur ist es schwierig, ganz egale Nuancen zu erhalten.“ — Der Schlußsatz illustriert wohl am besten den Wert, welchen die Möglichkeit für die Praxis besitzt.

Um nun aber eine Irreführung der Kundschaft durch Herausgabe besonderer Zirkulare hierüber zu verhüten, blieb mir nichts anderes übrig, als eine Post Garn für einen Versuch zu opfern. Ich wählte zu diesem Zwecke die Mittelfarbe, welche wenigstens noch ein Blau ergeben hatte, und grundierte mit:

900 g Beta-Naphthol,
30,5 l Wasser,
1350 ccm Natronlauge 22° Bé. und
3600 g Rizinus-Ammoniak-Seife, gelöst und gestellt auf
36 l.

Der Entwicklungsansatz bestand aus:

650 g Azophorblau, gelöst mit
8 l kaltem Wasser,
900 ccm Kupferchlorid 40° Bé. und
720 ccm Chromsäurelösung (1 : 10), filtriert und verdünnt mit
26 l Wasser auf
36 l, entsprechend 18 g Azophorblau pro Liter. Von einem Dextrin-

zusatze sah ich ab, weil er bei den Versuchen in Nuance und Egalität keinerlei Vorteil gezeigt hatte, wohl aber der Haltbarkeit schädlich war.

Da außerdem beim Passieren des naphtholierten Garnes in der Azophorlösung keine Kupplungs-Reaktion stattfindet, sondern das Garn sich nur mit der Brühe imprägniert, wobei es anfangs deren gelbbraune Farbe zeigt, später dagegen violettbraun erscheint, so hätte der Zusatz eines Verdickungsmittels auch keinen annehmbaren Grund.

Es wurden daher 25 l Azophoransatz als Standflotte in die Terrine genommen und für je 2 Pfd. mit $^3/_4$ l derselben Lösung nachgebessert, da wir ja auch jetzt nicht mit einer Erschöpfung zu rechnen haben.

Für das dritte Bad bereitete ich die Standflotte aus 500 g essigsaurem Natron und 150 g Schlämmkreide in 25 l Wasser, während ich als Nachbesserungsansatz 100 g essigsaures Natron und 1000 g Kreide auf 10 l Wasser nahm und davon für je 2 Pfd. 900 ccm zusetzte. Es war also gesorgt, daß neben dem essigsauren Natron immer Kreideüberschuß vorhanden war.

Auf diese Weise blieb das dritte Bad ziemlich hell. Nach halbstündigem Liegen wurde gewaschen und zweimal geseift, dann ein Teil getrocknet und gedämpft.

Die Nuance war eher besser als bei den Laboratoriums-Versuchen, aber die Egalität eine sehr schlechte, indem das Blau sehr viel violette und violettrote Streifen und Flecken aufwies, so daß die Farbe für die Zwecke der Buntweberei absolut nicht zu brauchen wäre. Die Partie wurde dann aufbewahrt, um bei sich öfter wiederholenden Anfragen nach den mit Azophorblau auf Garn erzielbaren Resultaten einen Beleg für mein Gutachten zu haben.

Nachdem das Dianisidin als Diamidokörper unter Umständen von der Baumwolle fixiert werden könnte, lag der Gedanke nicht fern, hier noch eine Methode zu versuchen, die der Primulinfärberei entspricht und von Goldowsky bei Nitranilin, allerdings ohne besonderen Erfolg, angewendet wurde (No. 33 S. 209).

Ein vorgenommener Versuch, 25 g Garn mit 5 g Dianisidinsalz und 20 g essigs. Natron anzukochen, ergab, daß hierbei nach gründlichem Spülen etwas Dianisidin auf der Faser bleibt; mit Nitrit und Säure behandelt, färbt sich das Garn hellbräunlich, zugleich geht aber viel Diazokörper in die Lösung, woraus man schließen kann, daß ein Anfärben mit dem fertigen Diazokörper in saurer Lösung, z. B. als Azophorblau, nicht ausführbar wäre. Gespült und mit Beta-Naphthol gekuppelt, ergab sich ein sehr blasses Violett, woraus man sieht, daß die Herstellung eines Dunkelblau selbst bei Anwendung großer Überschüsse auf diesem Wege nicht möglich ist.

Vielleicht gelingt es der chemischen Industrie, einen alkalibeständigen Nitrosaminkörper aus dem Diazodianisidin zu erzeugen, welcher sich im

alkalischen Bade kalt auffärben und durch folgende Entwicklung mit Naphtholnatrium in den Azofarbstoff überführen ließe.

10. Erzeugung von Azofarben mit Hilfe von Gerbstoffen.

Im Anfang der industriellen Verwendung von Azofarben für die Zwecke der Färberei wurden auch einige Methoden patentiert, welche heute nur mehr historisches Interesse haben und daher nur kurz erwähnt werden sollen.

Ein Patent von Kalle & Co. vom Jahre 1890 gibt an, die Faser mit Tannin, Sumach oder Katechu zu beizen, dann mit Tonerde-, Eisen-, Zinn-, Antimon- oder anderen Metallsalzen zu fixieren und hierauf mit verdünnten Lösungen von Diazokörpern zu behandeln; die erzielten Farben liegen zwischen Gelb und Braun und werden durch eine vorhergehende oder folgende Behandlung mit Natriumacetat oder einem Alkali satter.

Ed. Kayser verbesserte das Verfahren, indem er die mit Gerbstoff und Zinn oder Antimon vorgebeizte Faser in einer ca. 4 % Diazokörper enthaltenden verdünnten Lösung (1 : 2000 bis 1 : 500), die mineral- oder essigsauer, nötigenfalls auch mit Kreide neutralisiert ist, anfärbt, um dann in $^1/_5$ %igen Lösungen von Phenolaten oder Aminsalzen durch Kupplung zu entwickeln; die letzteren sind auf der Faser nochmals diazotierbar; alle lassen sich mit Eisensalzen abdunkeln und basisch überfärben. Eine Variante dieses Verfahrens haben wir beim Nitranilinrosa von Goldowsky (No. 33, S. 209) kennen gelernt; meine Versuche über Phenetidinrosa (No. 6, S. 362) verfolgten ein ähnliches Prinzip.

Ch. Bedford beschrieb 1888 die Erzeugung gelber bis brauner Färbungen durch abwechselnde Behandlung mit Gelbholz-Extrakt und Diazokörpern. 1891 verbesserte er das Verfahren, indem er nun vorschlug, erst den Eisen-, Zinn-, Kupfer-, Tonerde- oder Antimonlack des Gelbholzes auf der Faser zu bilden, um sie hierauf mit der Lösung von Diazokörpern zu behandeln.

XIII. Anwendung der Azo-Entwickler für loses Material, Cops und Kreuzspulen.

1. Die ersten Vorschriften über Anwendung der Azofarben auf losem Material.

Die Erzeugung von Azofarben auf loser Baumwolle wurde zwar gleich zu Beginn der 90er Jahre versucht, indem man, wie im Zirkular 161 der Höchster Farbwerke empfohlen ist, die lose Baumwolle in Netzen durch die Bäder nehmen, schleudern und ohne zu trocknen ebenso entwickeln sollte. Die Folge davon war eine ungenügende Fixation zwischen Farblack und Faser, so daß diese nicht nur stark abrußte, sondern der Lack löste und schälte sich auch durch die Behandlung auf den Strecken in der Spinnerei in Form eines Farbhäutchens von der Faser ab, weshalb die Buntspinner sehr bald wieder von den Azofarben abgingen. Erst als man ein reines Nitranilin im Handel hatte, gelang es mir, den bekannten Färber Eduard Geßler in Metzingen, welcher als Erfinder des sogen. Obermaier-Apparates der Schöpfer der modernen Apparatenfärberei wurde, für die Herstellung eines echten Rot mit Nitranilin auf loser Baumwolle zu interessieren und in seiner Färberei Versuche im großen zu machen.

2. Versuche bei E. Geßler in Metzingen.

Da man mit Rücksicht auf die Erhaltung der Spinnfähigkeit die Baumwolle nicht auskocht, kommt sie direkt aus dem Ballen zum Grundieren.

Nachdem die alkalische, ölhaltige Brühe sehr leicht netzt, besonders wenn sie noch etwas warm ist, macht das Grundieren keine Schwierigkeit, selbst wenn man die Beize in einem offenen Bottich hat und das Material hineinstößt. Nach kurzem Einlegen ist alles durchtränkt. Um rasch und doch sicher zu arbeiten, kann man das Grundieren entweder mit Hilfe von Vakuum oder Druck und Zirkulation vornehmen, wozu ich in Metzingen einen kleinen Obermaier-Apparat aus Kupfer mit Bronzepumpe benutzte.

Die Grundierung bestand aus:

1250 g Naphthol R, gelöst mit
13,5 l Wasser und
2083 ccm = 2450 g Natronlauge 22° Bé.,
30 l Kondenswasser und
3750 g neutralem, 50 %igem Natronrotöl, zusammen

50 l = 50,95 kg Grundierung. Nach dem Schleudern enthielt 1 kg trockner Baumwolle nicht mehr als 330 ccm Beize = 8 g Naphthol, so daß n_4 = ca. 7,66 g war.

Das Trocknen erfolgte in einer Trockenkammer mit Drahthürde, auf der die naphtholierte Baumwolle dünn ausgebreitet wurde, während ein starker Ventilator einen warmen Luftstrom von 50° bis 65° C. durchsaugte. Wenn man die Schicht nicht zu dicht aufgelegt hat und mehrmals wendet, ist die Baumwolle in 6—7 Std. trocken. Eine Verminderung des Ölzusatzes auf 2/3 der obigen Menge gibt ein merklich gelberes Rot. Tragantschleim anstatt Rotöl verklebt schon merklich die Fasern, erschwert das Netzen im Entwicklungsbade und gibt ein viel gelberes Rot. Dagegen dürfte ein kleiner Leimzusatz hier neben dem Rotöl nützlich sein.

Bezüglich der Entwicklung hat man nun aber nicht mehr die Freiheit wie beim Grundieren, da die unabgekochte und obendrein geölte Faser in der kalten und sauren Diazolösung sehr schwer netzt, so daß man durch bloßes Einlegen oder selbst Eindrücken der naphtholierten Baumwolle in die Brühe größere Flocken im Innern oft ganz weiß oder gelbfleckig bekommt.

Man muß entweder mittelst Vakuum arbeiten, indem man die naphtholierte Faser in einen geschlossenen Behälter nicht zu dicht einfüllt, denselben evakuiert, die Diazolösung unter fortgesetztem Vakuum von unten aufsteigen läßt, und zwar möglichst rasch (damit sie sich nicht während der Passage der einzelnen Schichten schon erschöpft und schließlich nur noch als saures Wasser weiter geht, welches das Naphtholnatrium auswäscht und ausfällt), worauf man nun die Lösung durch die eigene Schwere oder die Wirkung von Druckluft, noch besser durch Verbindung mit einem tieferstehenden Vakuumgefäß abzieht und dann neuerdings hinauftreibt, um ganz sicher zu sein, daß keine unbenetzten Stellen in der Masse bleiben.

Oder aber man arbeitet mit Druck und Zirkulation, wie dies z. B. im Obermaier-Apparat der Fall ist. Auch hier muß man daran denken, daß die Diazolösung von Schichte zu Schichte schwächer wird, so daß man einerseits ihr eine von der Dicke der Schicht und der Stärke der Naphtholierung abhängige Konzentration geben muß, andererseits aber auch dafür zu sorgen hat, daß die Entwicklungsbrühe schneller eindringt, als die Kupplung erfolgt, so daß auch in der obersten Flüssig-

keitszone immer noch genügend Diazokörper vorhanden ist, um ein Auswaschen des Naphthols zu hindern.

Die mathematische Behandlung des Problemes, welche sich jedoch auf die Konzentrationsverhältnisse beschränken muß, da Messungen der Kupplungs-Geschwindigkeit bisher nicht vorliegen, ist in meiner schon öfter zitierten Dissertationsschrift (zweiter Teil des Buches) in dem Kapitel: „Entwicklung trockener Ware ohne Ergänzung“ allgemein durchgeführt und aus den dort abgeleiteten Gesetzen ersichtlich, wie rasch hierbei die Stärke zurückgeht. Der Mißerfolg des in der Einleitung erwähnten Versuches in der Schwadorfer Copsbleiche, wo ca. 200 kg naphtholierte Baumwolle in einem Vakuumapparat entwickelt werden sollten, lag teils an der zu geringen Konzentration des Entwicklungsbades, das nur 9 g Nitranilin im Liter enthielt, teils an dem zu langsamen Aufsteigen der Brühe, welche sich hierbei notwendigerweise erschöpfen mußte.

In Metzingen benutzte ich zum Entwickeln auch wieder einen kleinen Obermaier-Apparat, in welchem die naphtholierte Baumwolle in Posten von ca. 5 kg je 5 Min. lang auf der Entwicklungsbrühe blieb, während bereits ein zweiter Zylinder gefüllt vorbereitet war. Auf eine Wiedergewinnung der im entwickelten Material enthaltenen Lösung (im ganzen 3 l pro 1 kg) mußte ich aus Mangel an einer geeigneten, sauberen Schleuder verzichten.

Bei Verwendung einer schwächeren Grundierung mit nur 22 g Naphthol im Liter und einer Konzentration der Entwicklungsbrühe von 14 g Nitranilin pro Liter, sowie einer Schichtendicke von 10—12 cm im perforierten Zylinder zeigte sich beim ersten Zylinder eine rote, flockige Trübung im Bade, — ein Zeichen, daß diese Nitranilinmenge selbst hier bei einer so schwachen Schicht zu wenig ist, weshalb jene beim Versuche in Schwadorf erst recht nicht genügen konnte. Dagegen erhielt ich gute Resultate bei einer Naphtholierung von 25 g Naphthol mit 25 g Nitranilin im Liter und ebenso bei einer schwachen Beize mit nur 16 g Naphthol pro Liter mit 15,5 g Nitranilin, nur war im letzteren Falle die Farbe zu hell. Bei einer Naphtholierung mit 30 g und nur 14 g Nitranilin im Entwicklungsbade hingegen war eine starke Lackbildung im Bade und die Baumwolle ganz voll von dem darauf filtrierten Schlamm.

Auf Grund dieser Versuche ging ich bei einer Grundierung mit 25 g Naphthol R in der Stärke des Entwicklungsbades nicht unter 24 g Nitranilin im Liter, wobei die Entwicklungsbäder schön klar blieben.

Allerdings stellte sich die Farbe dadurch teurer, aber da es sich um ein echtes Rot handelte, so war eine zwar teure, aber gute Farbe trotzdem brauchbar, während ein billig zu färbendes Gemisch von ziegelroter, orangegelber und schmutzig-lachsfarbiger Baumwolle mit rotem Schlamm total unbrauchbar ist, wie dies der Schwadorfer Versuch unwiderleglich zeigte.

Meine Entwicklungsbrühe bestand aus:

1200 g Paranitranilin-Pulver, angeteigt mit
850 ccm heißem Wasser und nach dem Erkalten dazu
646 g Nitrit, gelöst in
4250 ccm kaltem Wasser. Die Mischung wurde portionenweise eingetragen in
2113 ccm = 2451 g Salzsäure 20° Bé. mit
17 kg gestoßenem Eis und
13 l kaltem Wasser, worauf dann noch $^1/_2$ Std. gerührt und mit
2550 g essigsaurem Natron, gelöst in
11 l Wasser, neutralisiert wurde. Man erhält somit

50 l Diazolösung mit 24 g Nitranilin im Liter.

Die Konzentration der Nachbesserung richtet sich nach dem Volumen derselben. Hat man pro Kilo Baumwolle 10 l Standflotte, so muß die Konzentration der Nachbesserung, wenn man pro Kilo Baumwolle nur 400 ccm braucht, 42,4 sein; verwendet man aber je 800 ccm Nachbesserung, so genügt eine Stärke von 32,8 g, und wenn man gar nichts zurückgewinnen kann und jedesmal 3 l Ergänzung nötig sind, so beträgt deren Stärke nur 26,6 g pro Liter.

Der Nachbesserungsansatz kann ebenso bereitet werden, wie jener für die Standflotte, jedoch muß man im ersten Falle auf 28,3 l stellen; man wird daher zum Eis anstatt 13 l Wasser nur 2 l geben und das essigsaure Natron direkt in der Brühe auflösen. Im zweiten Falle nimmt man zum Eis 10,5 l Wasser und löst das Acetat ebenfalls in der Brühe, so daß man ein Volumen von 36,6 l erhält, während man im letzten Falle zum Lösen des Acetates nur 6 l Wasser nimmt und auf 45 l einstellt.

Die entwickelte Baumwolle blieb dann ca. 1 Std. liegen und wurde hierauf in einer Wollwaschmaschine (nach Art eines Holländers) gewaschen, um den an den äußeren Schichten ausfiltrierten Schlamm und anhaftende Lackteilchen zu entfernen, dann geschleudert und vorsichtig, nicht zu heiß getrocknet.

Die Nuance war ein sattes Rot von guter Reibechtheit und die Faser ließ sich ganz gut verspinnen.

Doch zeigte sich, daß die Spinnfähigkeit auch von der Zeitdauer des Waschens abhing, und zwar war ein längeres Waschen nachteilig, was ich auf den Umstand zurückführen möchte, daß die Geßlersche Färberei ein außerordentlich hartes Wasser von ca. 26 Härtegraden hatte und daher durch die Einwirkung des Kalkes auf das in der Präparation enthaltene Rotöl Kalkseifen entstanden, welche die Faser rauh und klebrig machten und den Spinnprozeß erschwerten. Durch Verwendung von Monopolseife an Stelle des Rotöles, vor allem aber durch eine Wasserreinigung wäre dem Übelstande wohl abzuhelfen gewesen.

Auf Grund der später in der Garnfärberei über die Wirkung von Verdickungsmitteln gemachten Erfahrungen verbesserte ich dann das Verfahren für lose Baumwolle am Obermaier-Apparat mit je 5 kg Füllung, 10—12 cm Schichtendicke (also einem Zylinder mit weitem Mittelrohr) und 50 l Standflotte nach folgenden Verhältnissen.

Grundierung: 1125 g Naphthol R,
12,15 l kochendes Wasser,
1917 ccm = 2256 g Lauge 22° Bé.,
3125 g Natronrotöl 60 %ig neutral und
32 l Wasser,

50,656 kg = 50 l Grundierung mit 22,5 g Naphthol R pro Liter.

Der Apparat liefert bei abwechselnder Benutzung von 2 oder besser 3 Zylindern, so daß stets ein frisch gefüllter bereit steht, alle 5 Min. 5 kg oder in 5 Std. 300 kg. Die ausgeschleuderte Brühe muß aufgefangen und wieder benutzt werden, so daß man pro Kilo Material mit 0,4 l Nachbesserung ausreicht. Zum Trocknen hatte man früher nur die Kammern mit Hürden, jetzt ist man aber in der Lage, auch Trockenmaschinen, wie sie z. B. von B. Schilde in Hersfeld und in ähnlicher Art auch von anderen Maschinenfabriken erzeugt werden, zu benutzen, wobei das Trocknen noch rascher erfolgt. Einrichtung und Arbeitsweise der Obermaier-Apparate kann ich als bekannt voraussetzen, dagegen füge ich einige Abbildungen bei (Fig. 56a—d), welche die Einrichtung und Arbeitsweise der Horden-Trockenmaschinen nach dem neuesten System von B. Schilde in Hersfeld veranschaulichen. Zum Nachbessern braucht man unter den angeführten Verhältnissen jedesmal 2 l Brühe, wonach sich der Bedarf leicht berechnen läßt.

Zum Entwickeln benutzte ich einfach denselben Ansatz, wie ich ihn für Nitranilinrot auf Garn, Prima-Farbe, beschrieben habe. Man braucht also eine Diazolösung mit 28 g Nitranilin und 20 g Dextrin pro Liter, doch ist besonderer Wert auf ein vollständig und klar lösliches Dextrin zu legen, da unlösliche, gallertige Bestandteile bei der Zirkulation auf die innersten Schichten filtriert werden und nicht nur dort die Fasern verkleben, sondern auch den Durchgang der Brühe erschweren. Als Standflotte kommen in den Apparat je

25 l Diazolösung und
25 l Dextrinwasser 2 %ig,

worauf wieder je 5 kg in 5 Min. entwickelt werden.

Die darin enthaltene Flotte wird, wenigstens zum Teil, durch Schleudern wiedergewonnen und nach dem erforderlichen Volumen der Nachbesserung ihre Stärke bestimmt. Beträgt dieses pro Kilo 0,6 l, so muß die Nachbesserung 28 g Nitranilin pro Liter enthalten, so daß man dann ebenso arbeitet wie bei Garn.

(Fortsetzung auf Seite 398.)

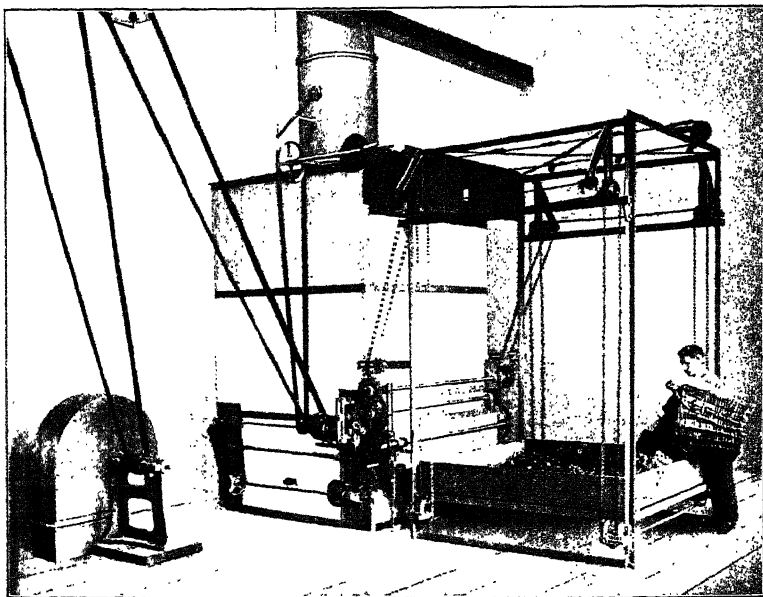



Fig. 56 a.

Nachdem der bedienende Arbeiter die leere Horde gleichmäßig mit feuchtem Material gefüllt hat, rückt er die auf der Abbildung sichtbare Winde ein, worauf

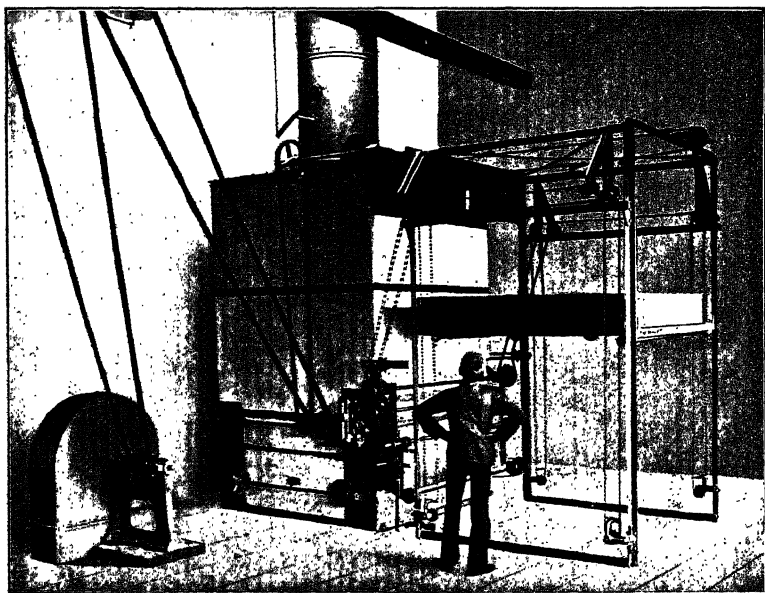



Fig. 56 b.

der Fahrstuhl mit der gefüllten Horde automatisch nach oben fährt. Hier angekommen,

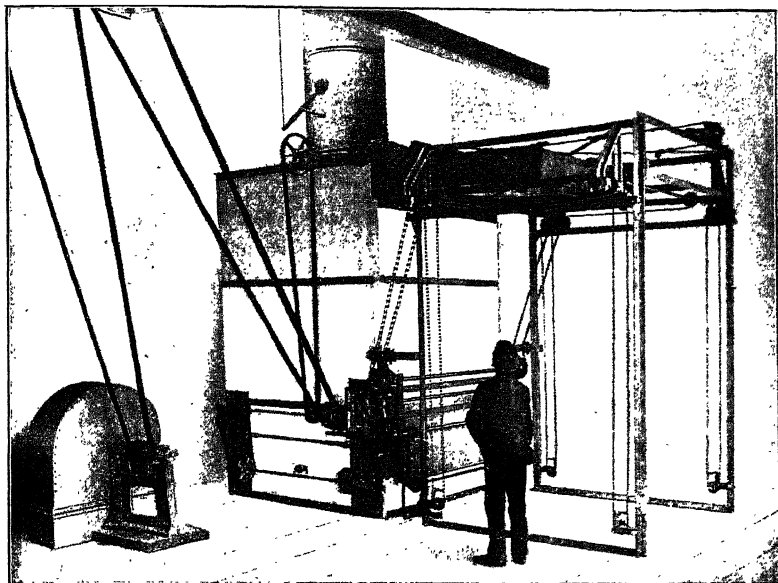



Fig. 56 c.

fährt die Horde automatisch in den Trockenschacht ein. Gleichzeitig haben sich die Horden im Trockenschacht um eine Hordenhöhe gesenkt, so daß, während oben Platz für die neu einfahrende Horde mit feuchtem Material wird, unten eine Horde mit inzwischen trockenem Material vor die Ausfahrtstür gelangt.

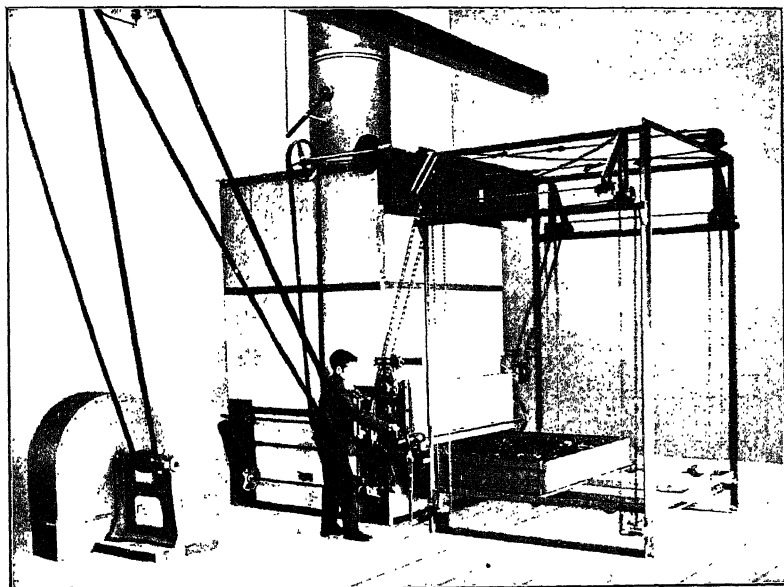



Fig. 56 d.

Öffnet der bedienende Arbeiter diese Tür mittels einer Umdrehung der Kurbel, so fährt diese Horde automatisch hervor, um von ihrer trockenen Ladung entleert und wieder gefüllt zu werden (was durch Anbringung einer Kipp-Vorrichtung noch rascher möglich ist), worauf der Vorgang wiederholt wird.

(Fortsetzung von Seite 395.)

Für die Anwendung der Azo-Entwickler auf losem Material sind nur wenige Spezialvorschriften ausgegeben worden.

Außer den Zirkularen der Farbwerke Höchst über Nitranilinrot wurde nur ein Verfahren zum Färben mit Nitrosaminrot der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik veröffentlicht.

3. Verfahren der Höchster Farbwerke zur Erzeugung von Paranitranilinrot und ähnlichen Farben im luftverdünnten Raume.

(Frz. Patent vom Novbr. 1893.)

In diesem Patente, welches während meiner Abwesenheit von den Herren Max Becke und G. Hertel in Höchst ausgearbeitet und auf Grund einiger Laboratoriums-Versuche ohne weitere Kontrolle durch einen größeren Versuch angemeldet wurde, wird zur Begründung des Fortschrittes erwähnt, daß die Ursache der Übelstände beim Kuppeln des naphtholierten Garnes im Diazobad in dem Abreiben des Naphthols durch die Hantierung zu suchen sei, während beim Entwickeln auf mechanischen Apparaten, die unter Druck arbeiten, das Naphthol verdrängt oder von der Faser gelockert werde. Die Abhilfe und Behebung dieser Übelstände sei aber leicht möglich, wenn man im Vakuum entwickelt.

Daß diese Gegenüberstellung widersinnig ist, weil bei Apparaten, die unter Druck arbeiten, doch nicht die entweichende Luft das Naphthol lockert und verdrängt, sondern die erschöpfte Entwicklungsbrühe, wenn sie von Anfang an zu schwach ist und zu langsam eindringt, wurde offenbar übersehen.

Für Rot wird angegeben:

Grundierung: 150 g Beta-Naphthol,
250 ccm Natronlauge 22° Bé.,
500 g Türkischrotöl 50%ig,
7 l Wasser, gibt

7,8 l à 19 g Naphthol.

Entwicklung: 90 g Nitranilin-Pulver = 0,65 Molek.,
50 g Nitrit = 0,65 Molek.,
200 ccm Wasser
} werden angeteigt und in

300 ccm Eiswasser,
232 ccm Salzsäure 22° Bé. = 2,65 Molek.,
800 g Eis eingetragen, dann auf

10 l gestellt (9 g Nitranilin pro Liter),
200 g essigsaures Natron vor Gebrauch zugegeben (= 1,45 Mol.).

Das Acetat reicht knapp für die freie Säure, der Diazokörper bleibt größtenteils Chlorid.

Bei der gewählten Stärke der Grundierung enthielt 1 kg geschleudertes Material ca. 10—12 g Naphthol; man kann nun allerdings in einem Bade mit

9 g Nitranilin pro Liter entwickeln, wenn man das lose Material in kleinen lockeren Flocken einträgt oder auf 2—3 Cops (à 20 g) 1 Liter Brühe nimmt, wie dies bei Versuchen im Laboratorium der Fall war; im großen zeigte sich die Sache aber wesentlich anders, wie die bereits in der Einleitung erwähnten Partie-Färbungen in Schwadorf ergaben.

Für Bordeaux wird empfohlen:

Grundierung: 250 g Beta-Naphthol,
600 g Natronlauge 22° Bé.,
10 l Wasser.

Entwicklung: 120 g salzsaures Alpha-Naphthylamin 36%ig,
500 g Eis,
48 ccm Salzsäure 22° Bé.,
120 ccm Nitritlösung (145 g pro Liter), stellen auf
3 l und neutralisieren mit 80 g essigsaurem Natron.

Das grundierte und getrocknete Material wird im Vakuum entwickelt, dann gewaschen und geseift.

Die Abfassung des Patentes zeigt, daß sich die beiden Erfinder über Ursache und Wirkung nicht klar waren; die Hauptsache ist genügend hohe Konzentration des Entwicklungsbades im Verhältnis zur Dicke der Materialschicht und schnelles Imprägnieren; ob letzteres mittelst Druckpumpe oder durch Vakuum- und Luftdruck erfolgt, ist nebensächlich. Das Evakuieren des Materialbehälters ist allerdings ein gutes und brauchbares Mittel, um das Eindringen der Flotte in das Gefäß und in die Zwischenräume der Fasern, sowie die Imprägnierung der letzteren zu erleichtern und zu beschleunigen, wenn der Querschnitt des Einströmungsrohres ein hinreichend großer ist. Dagegen kann das Evakuieren die Erschöpfung der Flotte bei zu geringer Anfangsstärke und zu langsamem Eindringen bezw. zu großer Dicke der Faserschicht nicht hindern.

4. Färbungen von loser Baumwolle mit Nitranilinrot; Zirkular No. 68 der Höchster Farbwerke (August 1894).

Dieses von den Höchster Farbwerken auf Grund von Mitteilungen aus Frankreich zuerst französisch und dann im September und Oktober auch in deutscher Übersetzung veröffentlichte Zirkular bespricht den Färbeprozeß bei Verwendung eines offenen, emaillierten Gefäßes von 50—100 l Inhalt, in welchem die Baumwolle mittelst runder, perforierter Kupferkrücken in den Brühen durchgearbeitet werden soll. Für die Grundierung ist dies wohl genügend, allein in der Entwicklungsbrühe dürfte es kaum gelingen, unabgekochte Rohbaumwolle zu netzen, besonders wenn man der Brühe keinen Dextrinzusatz gibt, welcher das Durcharbeiten ganz bedeutend erleichtert.

Die Verwendung eines Schlagwolfes zum Auflockern der geschleuderten, feuchten Klumpen hat man in manchen Spinnereien seitdem wieder aufgegeben und durch ein Klopfen derselben auf einer aus gespannten Stricken gebildeten Matte ersetzt, weil hierbei die Faser besser geschont wird.

Die Grundierung besteht aus: 22 g Naphthol,
38 ccm (die Angabe g im Zirkular ist ein Druckfehler) Natronlauge 22° Bé.,
75 g Türkischrotöl 50 %ig pro Liter.

Die Entwicklungsbrühe enthält 14 g diazotiertes Nitranilin im Liter, wobei zum Diazotieren dieselben Methoden empfohlen werden, welche in den Zirkularen für Garnfärberei (47, 47a, S. 163) bereits besprochen sind.

Nach dem Entwickeln soll gut gewaschen und nötigenfalls geseift werden.

Für das Arbeiten am Obermaier-Apparat ohne Zusatz von Dextrin ist diese Stärke des Entwicklungsbades, wie ich durch Versuche in Metzingen konstatierte, zu gering, dagegen für das Arbeiten im offenen Bottich genügend.

Eine kürzlich veröffentlichte Pat. Anm. F. 20098 derselben Firma zur Herstellung eines echten Rot auf losem Material für Melangen, welche empfiehlt, Nitranilin oder Alizarinrot auf 2er bis 4er-Mule Garn zu färben, dieses nachher im Reißwolf zu zerreißen und das so erhaltene Material zum Mischen mit ungefärbter Baumwolle zu verwenden, ist so widersinnig, daß es keinem Praktiker einfallen wird, das Verfahren anzuwenden.

5. Verfahren zum Färben von loser Baumwolle mit Nitrosaminrot der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Auskochen mit 1 % kalzinierter Soda 1 Std. (dann vermutlich spülen) und schleudern, so daß 25 kg trockenes Material 36,87 kg wiegen und somit 11.87 l Wasser enthalten, was einem Schleudern auf 47,48 % entspricht.

(Das Auskochen geschieht jedenfalls, um ein leichteres Netzen im Entwicklungsbade zu erreichen, es wirkt jedoch bezüglich der Erhaltung der Spinnfähigkeit ungünstig.)

Zum Grundieren wird die geschleuderte, feuchte Baumwolle in Partien von je 25 kg in die in einem Holzbottich befindliche Beizbrühe gebracht, darin gut durchgearbeitet und eingestampft, dann in einer mit Stoff ausgekleideten Zentrifuge geschleudert, wobei die ablaufende Brühe aufgefangen und mit frischer Stammlösung verstärkt zum Nachbessern des Grundierbades benutzt wird.

Es wird weiter empfohlen, von 1000 Pfd. Baumwolle die ersten 650 Pfd. in 13 Operationen zu je 25 kg feucht, dann aber die weiteren 350 Pfd. getrocknet in 7 Operationen zu grundieren, um die Brühe aufzubrauchen. Länger als 2 Tage soll die Beizbrühe nicht stehen bleiben.

Stammlösung für Grundierung:

6990 g Beta-Naphthol,
50 l heißes Wasser.
6990 g Natronlauge 40° Bé.,
20 l kaltes Wasser,
12.5 kg Türkischrotöl F 50 %ig werden gelöst und eingestellt auf
100 l à 69,9 g Naphthol. Die Ölmenge ist um ca. $^1/_3$ geringer wie für Garn.

Der Beizen-Ansatz zum Grundieren wird bereitet aus:

126,25 l Stammlösung = 8825 g Naphthol,
173,75 l Wasser, zusammen

300 l Beizbrühe mit einer Anfangskonzentration von 29,4 g Naphthol pro Liter.

Nachdem aber die feuchte Baumwolle 11,87 l Wasser mitbringt, wächst das Volumen auf 311,87 l und die Stärke sinkt auf 28,3 g Naphthol im Liter. Nach Angabe der Vorschrift soll man nun für je 25 kg außer der gewonnenen Schleuderbrühe noch 7,5 l Stammlösung zugeben, so daß die gebeizte und geschleuderte Baumwolle 11,87 + 7,5 = 19,37 l Beizbrühe dem Bade entzogen haben muß. Diese 19,37 l enthalten 546 g Naphthol, während 7,5 l Stammlösung nur 524 g ersetzen.

Es wird also um 22 g Naphthol zu wenig nachgebessert, was eine Verminderung der Anfangskonzentration um 0,073 g Naphthol pro Liter bewirkt. Da dies jedoch im Vergleiche mit der großen Menge Naphthol nur eine geringe Änderung ist, brauchen wir nicht die für das Imprägnieren feuchter Ware gültige Exponentialformel anzuwenden, sondern wir können annähernd annehmen, daß bei 13 Operationen diese Änderung maximal 13 mal so groß, also 0,95 g pro Liter sein wird, wodurch die Konzentration auf 28,4 g sinkt und beim folgenden Imprägnieren der getrockneten Baumwolle so bleibt.

Die Stärkeänderung beim Naphtholieren können wir daher vernachlässigen und im Durchschnitt annehmen, daß 25 kg Baumwolle 535 g Naphthol enthalten werden, was einer Nitranilinmenge $n_4 = 512{,}5$ g entspricht, nachdem jetzt 25 kg unsere Arbeitseinheit sind.

Es darf demnach die naphtholierte Baumwolle nur auf 77,48 % geschleudert werden, so daß der Bedarf an Stammlösung zum Nachbessern 97,5 l oder zusammen mit dem Quantum im Ansatz 223,75 l beträgt und nicht 218 l, wie zuletzt in der Kalkulation angegeben ist.

Die trockene Baumwolle wird ohne Nachbesserung passiert und verbrauchen 7 Operationen 135,6 l Brühe, so daß von den 300 l schließlich nur 164,4 übrig bleiben.

Die naphtholierte Baumwolle wird bei 50—60° C. getrocknet und hierauf abgekühlt, ehe sie zum Ausfärben kommt.

Das Entwickeln erfolgt in einem etwas größeren Bottich auch wieder durch Einstampfen; dann wird geschleudert und die Entwicklungsbrühe mit der aufgefangenen Schleuderbrühe und frischer Nitrosaminlösung ergänzt. Die Flottentemperatur soll man zwischen 15 und 23° C. halten. Die letzten zwei Partien sollen ohne Nachbesserung entwickelt werden.

Die Nitrosamin-Stammflotte besteht aus:

A. 9230 g Nitrosamin-Teig = 1661,4 g Nitranilin (= 11,6 Molek.),
50 l Wasser von 18° C. und
3700 g Salzsäure von ca. 30 % (19—21° Bé.) (= ca. 30 Molek.), welche Mischung nach dem Einrühren der Salzsäure 20 Min. stehen bleibt,

80 l Lösung A.

B. 3325 g essigsaures Natron (= 24,5 Molek.) in Wasser gelöst und gestellt auf

20 l Lösung B.

Im Vergleich mit den für Garn beschriebenen Methoden haben wir die Mengen Salzsäure und Acetat um je 2 Molek. größer.

Die Mischung der beiden Lösungen muß im Verhältnisse 4:1 erfolgen; die Konzentration der fertigen Mischung ist 16.6 g Nitranilin pro Liter.

Das Entwicklungsbad besteht aus:

105 l Stammlösung A = 2181 g Nitranilin.
26.25 l Stammlösung B und
320 l Wasser, zusammen

451.25 l Flotte mit 4,83 g Nitranilin im Liter.

Im Vergleich mit der auf der Faser sitzenden Naphtholmenge von 21 g pro Kilo, welche doppelt so groß ist als die in der Garnfärberei übliche und normale, ist das Entwicklungsbad viel zu schwach eingestellt.

Um tadellos gefärbte Ware zu bekommen, müßte das Entwicklungsbad mindestens dreimal so stark gehalten werden.

Aber selbst wenn wir von diesem Fehler, der sich bei Ausarbeitung des Verfahrens im großen ja bald gezeigt hätte, absehen, ist die vorgeschriebene Nachbesserung nicht einmal ausreichend, um diese geringe Stärke zu erhalten. Nach der Vorschrift soll man bei jeder Post die gewonnene Schleuderbrühe zurückgeben und außerdem nachbessern mit

22 l Stammlösung A und
5.5 l Stammlösung B.

27,5 l Nitrosaminlösung à 16.6 g Nitranilin, so daß demnach derartig geschleudert werden muß, daß jedesmal 27.5 l Brühe verbraucht werden.

Jede Partie soll nach dem Entwickeln sofort gespült und dann mit 4 g Seife pro Liter 3/4 Std. bei 56° R. geseift werden.

Der Verbrauch an Stammlösung A für Ansatz und 17 maliges Nachbessern wäre 479 l, während in der Kalkulation 480 l angegeben sind. Von der Acetatlösung braucht man entsprechend den vierten Teil = 120 l.

Dies würde alles ganz schön stimmen, leider ist dies aber bei der Hauptsache, der Konzentration des Bades, nicht der Fall.

Mit Hilfe der einfachen Nachbesserungsformel finden wir nämlich:

$$n_x = 4{,}8 + \frac{512.5}{27{,}5} - \frac{512{,}5}{451{,}25} = 4{,}8 + 18{,}64 - 1{,}14 = 22{,}3.$$

Nachdem wir aber nur $n_x = 16{,}6$ haben, müßte n_0 um 5,7 sinken, d. h., da $n_0 = 4{,}8$ ist, negativ werden. Es muß also totale Erschöpfung eintreten, weshalb wir nach der allgemeinen Nachbesserungsformel rechnen müssen:

$$\varphi = \frac{451{,}25 - 27{,}5}{451{,}25} = 0{,}9392 = 0{,}94.$$

$$c_n = 4{,}8\,\varphi^n + \left(16{,}6 - \frac{512{,}5\,.\,0{,}94}{27{,}5}\right)(1 - \varphi^n) = 4{,}8\,\varphi^n + (16{,}6 - 17{,}8)(1 - \varphi^n)$$

$$c_n = 4{,}8\,\varphi^n - 1{,}2 + 1{,}2\,\varphi^n = 6\,\varphi^n - 1{,}2.$$

Wenn das Bad gänzlich erschöpft ist, so verteilt sich die in der folgenden Nachbesserung enthaltene Menge von 457 g Nitranilin auf 451,25 l, was 1,01 g pro Liter ergibt. Die unterste Grenze für die Konzentration ist also $c_n = 1$:

$$1 = 6\,\varphi^n - 1{,}2;\ 2{,}2 = 6\,\varphi^n \text{ oder } \varphi^n = 0{,}3666.$$

$$n \log. 0{,}9392 = \log. 0{,}3666 \text{ und daraus } n = 0{,}435\,689 : 0{,}027\,242 = 16.$$

Nach 16 Operationen ist also das Bad total erschöpft; beim 17. Posten von 25 kg Baumwolle enthält das Bad nur noch 457 g Nitranilin, während die Baumwolle 512,5 g braucht. Wenn man nun bei den letzten zwei Posten nichts mehr nachbessern soll, werden dieselben nur in dem sauren Wasser, das durch den darin jedenfalls reichlich enthaltenen roten Lack allerdings schon mehr Ähnlichkeit mit einer Anstrichfarbe haben dürfte, zu behandeln sein.

Zum Schluß werden als Grundlage der Kalkulation für 1000 Pfd. Garn folgende Mengen gegeben:

a) 218 l Naphthol-Stammlösung = 15,240 kg Beta-Naphthol,
15,240 „ Lauge 40° Bé.,
27,25 „ Türkischrotöl F.

b) 480 l Nitranilin-Stammlösung A = 56 kg Nitrosamin,
22,45 kg Salzsäure.

c) 120 l Acetat-Stammlösung B = 20 kg essigsaures Natron.

Nachdem auf den 1000 Pfd. Garn 10,7 kg Naphthol fixiert sind, die nach der Theorie 10,25 kg Nitranilin verbrauchen, während die in der Kalkulation angegebene Menge von 56 kg Nitrosamin nur 10,080 kg Nitranilin entspricht, so müßte man nach der Vorschrift weniger Entwickler brauchen, als die Lackbildung allein erfordert, und schon diese einfache Kontrolle zeigt, daß dies unmöglich ist. Ob und mit welchem Erfolge man nach dem Verfahren im großen gearbeitet hat, ist mir leider nicht bekannt.

6. Anwendung von Azophorrot zum Färben von loser Baumwolle.

Bei Geßler in Metzingen hatte ich auch Gelegenheit, einen Versuch mit Azophorrot auf losem Material zu machen, wobei die für Nitranilin ermittelten Verhältnisse zugrunde gelegt und anstatt 14 g Nitranilin 56 g Azophorrot benutzt wurden.

Es zeigte sich hierbei gleichfalls, daß besonders auf der unausgekochten Rohbaumwolle die Azophorlösung nicht so rasch netzt und auch langsamer kuppelt als Nitranilin und infolgedessen wieder etwas Naphthol abzieht, doch dürften diese Übelstände leicht durch Zusatz

von etwas Leim zum Grundierbade und Borax zum Azophorbade zu beheben sein.

Auch die Nuance wäre hierdurch blaustichiger zu bekommen, ohne eine weitere Nachbehandlung zu brauchen, während ich damals nach dem Waschen auf einer Woll-Waschmaschine noch ein lauwarmes Sodabad mit $^1/_3$ g Soda pro Liter 5 Min. bei 30° R. geben mußte.

Dabei zeigte sich dann aber ein anderer Übelstand: Die Faser war merklich rauh und klebrig und verhielt sich beim Verspinnen nicht so gut wie das auf gleichem Material und mit gleicher Grundierung gefärbte Nitranilinrot.

Die Ursache dieses Unterschiedes möchte ich nicht so sehr in der Bildung von Öl-Tonerde-Verbindungen auf der Faser als vielmehr in der Einwirkung des abnorm harten Wassers auf dieselben suchen, indem ich auch bei Alizarinfarben, die ebenfalls Öl- und Tonerde enthielten und sich trotzdem nach dem Dämpfen sehr gut spinnen ließen, sofort eine wesentlich schlechtere Spinnfähigkeit erhielt, wenn ich die gefärbte und gedämpfte Ware auch nur einmal durch die Waschmaschine gehen ließ.

Bei hartem Wasser dürfte es also jedenfalls zweckmäßiger sein, kein Azophorrot für loses Material zu verwenden, welches nach dem System der Baumwoll-Spinnerei verarbeitet werden soll. Anders liegen die Verhältnisse, wenn es sich um die Verarbeitung nach dem Streichgarn-System handelt, indem dann die erwähnten Eigenschaften wenig oder gar nicht stören und in manchen Fällen, z. B. bei Kunstwoll-Melangen, sogar erwünscht sein können.

7. Anwendung der Azofarben in der Copsfärberei.

Hat man schon beim Färben von losem Material mit Azofarben auf mechanischen Apparaten mit Schwierigkeiten zu kämpfen, so werden diese noch größer, wenn man Copse zu färben versucht. Verschiedene Färbereien und Webereien haben sich damit beschäftigt, aber meist die Versuche wieder aufgegeben, da es bisher nicht gelang, eine gleichmäßige und sichere Produktion zu erreichen, wie dies ja auch in dem Referate über die Fortschritte im Gebiete der Baumwollfärberei im Jahre 1903, welches in Heft 3, S. 125 des Jahrganges 1904 der Österr. Wollen- und Leinen-Industrie, Reichenberg enthalten ist, bestätigt wird.

8. Versuche mit Azophorrot auf Cops.

Bei einem Versuche, den ich auf einem Crippinschen Apparate machte, wurde, wie für Stranggarn, Prima-Farbe, grundiert und auf 100 % abgesaugt.

Das Trocknen auf Hürden (jedoch mit schwacher Ventilation) dauerte 24 Std. bei ca. 80° R., wobei die Copse außen schon braun waren.

Zum Entwickeln wurde ein Ansatz mit 112 g Azophorrot pro Liter bereitet und nach dem Neutralisieren mit Lauge nochmals filtriert, dann mit ebensoviel Wasser verdünnt, jedoch ohne Dextrinzusatz als Standflotte in den Apparat gebracht und in 4 Zügen durch die Copse getrieben.

Die Nachbesserung erfolgte mit der doppelt so starken Lösung. Nach halbstündigem Stehen wurden die Cospe dann auf einem zweiten Apparat gespült und am dritten geseift.

Trotzdem die Copse sehr dünn waren, bildete sich sehr bald Lack im Bade, welcher wohl zum größten Teile von dem beim Trocknen an der Oberfläche angehäuften Naphthol herrührte, das in der Entwicklungsbrühe sofort abgelöst wurde; dieser Lack legte sich aber beim weiteren Zirkulieren an die äußere und innere Oberfläche der Copse und erschwerte nicht nur den Durchgang der Flotte, sondern bedingte auch ein starkes Abrußen. Die Copse waren außen übersatt und braunrot, innen zu mager und gelbstichig, klebrig und abreibend.

Bei einem späteren Versuche, den ich auf einem Schubertschen Apparat machte, verwendete ich zum Entwickeln die Garn-Nachbesserungsflotte mit 112 g Azophorrot und 20 g Dextrin im Liter und erzielte, von den durch das Trocknen bedingten Übelständen abgesehen, schon bessere Färbungen; nur muß das Dextrin klar löslich sein, sonst setzt sich außen an die Copse eine klebrig-gallertige Schichte, welche sehr schwer wegzuwaschen ist und die Copse verschmiert.

9. Nitrosaminrot auf Cops nach Vorschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Zum Färben von Nitrosamin auf Copsen gibt diese Firma folgende Vorschrift (No. 37:)

Die Apparate dürfen nicht aus Kupfer bestehen, sondern sie sollen verbleit oder verzinnt sein. Das Absaugen muß wenigstens auf 100 % erfolgen.

Die Grundierung soll enthalten pro Liter:

18—20 g Beta-Naphthol,
18—20 „ Natronlauge 40° Bé.,
65 „ Türkischrotöl F 50 %ig und
8 „ Natriumbisulfit 38° Bé. (um die Bräunung zu hindern).

Man soll $^1/_4$ Std. lauwarm imprägnieren, dann absaugen oder schleudern.

Die Nachbesserung erfolgt mit gleichstarker Brühe, 1 l pro 1 kg Cops. Wir haben somit pro Kilo Cops 18—20 g Naphthol fixiert, was auch gegen Garn fast die doppelte Menge ist, so daß n_4 = ca. 19 g Nitranilin wäre.

Das Trocknen soll sehr sorgfältig geschehen.

Zur Bereitung der Entwicklungsbrühe wird ein Klärfaß empfohlen, wie ich es für das Lösen des Azophorrot eingeführt habe; darin sollen Nitrosamin und Salzsäure 1/2 Std. geklärt, dann mittelst Hahn abgezogen und vor Gebrauch mit gleichviel kaltem Wasser verdünnt in den Apparat gebracht werden. Erst dort neutralisiert man durch Zusatz der konzentrierten Acetatlösung.

Die Stammflotte soll enthalten pro Liter:

106 g Nitrosamin = 19.1 g Nitranilin (0,14 Molek.),
40 „ Salzsäure 20° Bé. (0,325 Molek.) und
40 „ essigsaures Natron (0,3 Molek.).

Sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung wenig von der seitens der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zuletzt für Garn empfohlenen Entwicklungsbrühe (Zirk. 693 S. 233), da letztere auf 106 g Nitrosamin 39,9 g Salzsäure und 35,7 g essigsaures Natron enthielt. Wir haben daher für Cops etwas mehr Natriumacetat.

Da die Standflotte im Apparat nur halb so stark ist, enthält sie pro Liter 9.54 g Nitranilin, ist also im Verhältnis zu der fast doppeltstarken Grundierung nicht besonders reichlich dosiert. Die Copse sollen darin 1/4 Std. lang kalt entwickelt werden, worauf man sie absaugt, spült und trocknet.

Wir können nun die erforderliche Nachbesserungsmenge berechnen, damit die Stärke des Bades konstant bleibt:

$$19{,}1 = 9.54 + \frac{19}{s} - \frac{19}{10},$$

wobei wir annehmen, daß pro Kilo Cops 10 l Flotte notwendig sind.

Daraus ist $s = 1{,}66$ l starker Stammflotte pro Kilo Cops.

Für $s = 1$ l müßte $n_x = 26.6$ sein, und es würde bei Verwendung einer nur 19.1 g enthaltenden Nachbesserung die Stärke des Entwicklungsbades bis auf 2 g sinken, so daß man beim Fortarbeiten immer schlechtere Färbungen erhalten muß.

10. Azophorrot auf Kreuzspulen im Obermaier-Apparat.

Für 75 kg Kreuzspulen benutzte ich folgende Grundierung (III — 1/11):

4115 g Beta-Naphthol,
42,5 l kochendes Wasser,
8250 g Natronlauge 22° Bé.,
12350 g Natronrotöl (60 %ig),
105 l Wasser,
2 l Lauge 22° Bé. zum Klären, ferner

2 kg Leim, gelöst in
30 l Wasser, zusammen

200 l Beize. Im Apparat heiß grundieren, auf der zugehörigen Zentrifuge im Zylinder schleudern und zum Trocknen bringen.

Das Trocknen erfolgte auf horizontal rotierenden Haspeln, zwischen deren doppelten Armkreuzen die auf Drahtstäben steckenden Spulen beweglich eingespannt wurden, so daß die Luft leicht und von allen Seiten zutreten konnte. Eine auf ähnlichen Prinzipien beruhende Trockenmaschine für Kreuzspulen, von Dr. Ullmann konstruiert, liefert auch die Firma Hahn in Niederlahnstein, nur daß bei letzterer die Kreuzspulen in Kästen aus Drahtnetz gelegt werden, welche, zwischen den Armkreuzen des Horizontalhaspels hängend, ebenfalls die zu trocknenden Spulen durch die warme Luft führen. Die Außenseite der Spulen war etwas bräunlich, jedoch weitaus nicht so dunkel wie die Cops, indem die Kreuzspule infolge der lockeren Wickelung auch im Innern trocknen kann, wogegen bei den Copsen die Verdampfung fast nur an der Oberfläche erfolgt.

Für die Entwicklung wurde die Konzentration der um $^1/_{11}$ abgeschwächten Prima-Farbe zugrunde gelegt.

10130 g Azophorrot PN wurden gelöst mit
45 l Wasser, abgezogen, nachgewaschen mit
33 l Wasser, dann neutralisiert mit
5350 g Natronlauge 22° Bé. und
15 l Wasser, wodurch ich

100 l Lösung erhielt, die nochmals filtriert, mit der Lösung von
4500 g Dextrin in
100 l Wasser, die ebenfalls geklärt war, verdünnt, hierauf noch mit
720 g Natronlauge 22° Bé. etwas weiter abgestumpft und in den Apparat gefüllt wurde. Ich ließ 10 Min. zirkulieren, dann noch 10 Min. stehen, worauf zunächst geschleudert, am Apparat zweimal kalt und einmal heiß gespült, wieder geschleudert und hierauf geseift wurde mit 2 g Seife und $^1/_4$ g Soda pro Liter, 10 Min. bei 50° C. Zuletzt wurde wieder warm gespült und geschleudert

Die Entwicklungsbrühe blieb beim Arbeiten ganz klar und wäre für eine folgende Partie durch entsprechende Nachbesserung weiter brauchbar gewesen.

Das erhaltene Rot war nicht ganz so rein wie das auf ausgekochtem Stranggarn gefärbte (wofür der Grund teils in der Verwendung roher, nicht ausgekochter Spulen, teils auch in der Benutzung eines alten kupfernen Apparates gelegen haben kann) und auch sonst in Wasch- und Reibechtheit diesem etwas nachstehend, jedoch zur Herstellung geschlichteter Ketten vollkommen brauchbar, so daß das Färben von Azo-Entwicklern

auf Kreuzspulen vom praktischen und technischen Standpunkte wesentlich mehr Aussicht auf praktischen Erfolg bietet als das Färben von Copsen.

Auf welche Weise man vielleicht dazu gelangen könnte, eine Methode zu finden, die es gestattet, das lästige Trocknen nach dem Naphthol zu umgehen, habe ich bereits an früheren Stellen mehrfach angedeutet und glaube jetzt die Besprechung des Gegenstandes beenden zu können.

II. Färben von Paranitranilinrot auf Kreuzspulen und Cops. von Bernhard Schlotmann in Mörs.

Von befreundeter Seite wurde ich auf ein in allerletzter Zeit angebotenes Verfahren der oben genannten Firma, welches Gegenstand einer Patentanmeldung sein soll, aufmerksam gemacht. Auf eine diesbezügliche Anfrage teilt mir Herr B. Schlotmann, welcher sein Verfahren für sehr wertvoll hält, mit:

„daß nach dem zum Patent angemeldeten Verfahren ebenso gut Türkischrot und Rosa auf Kreuzspulen und Cops gefärbt und geschlichtet werden könne, wie Paranitranilinrot und alle sonstigen Couleuren."

Ich beschränke mich daher auf die Wiedergabe der erhaltenen Auskunft. Es muß der Praxis überlassen bleiben, nach Veröffentlichung der anscheinend noch geheim gehaltenen Patentbeschreibung sich ein Urteil über Wert und Brauchbarkeit des anscheinend äußerst vielseitig anwendbaren Verfahrens zu bilden.

Zweiter Teil.

Untersuchungen und Betrachtungen

über die

Gesetze der Konzentrations-Änderungen

von Beiz-, Färbe- und Entwicklungsbädern

in Berührung mit Textilstoffen.

Einleitung.

Bei verschiedenen Prozessen im Gebiete der Färberei von Textilstoffen, besonders solchen, die ein vorhergehendes Beizen der Ware erfordern oder die auf „Passieren“ oder Imprägnierung (Klotzen oder Foulardieren) beruhen, ist es für die Erzielung einer in Qualität, Nuance, Echtheit usw. gleichmäßigen, egalen Produktion wesentlich und notwendig, daß man imstande ist, die Arbeitsbedingungen, welche sich für den gewünschten Zweck als am günstigsten erwiesen haben, während der ganzen Dauer der Manipulation möglichst konstant zu halten. Zu diesen Arbeitsbedingungen gehört zunächst die Gegenwart einer gewissen Flüssigkeitsmenge, welche die vorhandene wirksame Substanz gelöst enthält, ferner Temperatur, Dauer der Einwirkung, Intensität der mechanischen Behandlung usw.

Die Erhaltung einer gleichmäßigen Temperatur und Einwirkungsdauer bietet bei entsprechender Konstruktion der benutzten Apparate und Maschinen meist keine Schwierigkeiten und ist durch Thermometer, Uhr und Tourenzähler leicht zu kontrollieren. Auch die Einhaltung eines bestimmten, gleichbleibenden Volumens ist mit Hilfe von Marken oder Überlaufsröhren und durch entsprechende Regulierung des Zuflusses nicht schwer, nachdem man den Verbrauch für die Behandlung eines bestimmten Quantums Ware durch Wägung derselben vor und nach der Behandlung oder durch Messung des übrig bleibenden Volumens mit Rücksichtnahme auf die Dichte der Flüssigkeit ermittelt hat.

Die Hauptschwierigkeit liegt meist darin, die Konzentration der hierbei angewendeten Flüssigkeiten, Beizen, Färbe- oder Entwicklungsbäder bezw. deren Gehalt an wirksamen Bestandteilen während der Dauer der Benutzung konstant zu halten; da man nur in diesem Falle die Sicherheit hat, daß auch die gewünschten Reaktionen in stets gleicher Weise verlaufen und gleiche Resultate ergeben werden, verlangt der rationelle Fabrikbetrieb, daß man Mittel und Wege sucht und findet, um diese Anforderung zu erfüllen. Die Kontrolle auf Grund der Dichte ist nur dort anwendbar, wo es sich bloß um einen Körper und relativ sehr konzentrierte Lösungen handelt, bei welchen kleine Schwankungen noch zulässig sind, z. B. wenn man Baumwollwaren mit Salzlösungen beschwert. Der anscheinend naheliegende analytische Weg, die Kontrolle des Gehaltes an den wirksamen Substanzen vor und während des Ganges der Operation läßt hierbei den Praktiker sehr oft im Stiche; durch Verunreinigungen,

welche die Ware abgibt, werden Bäder, die an sich hell und klar sind, getrübt und dunkel gefärbt; bei gefärbten Bädern treten oft durch Bildung von Neben- oder Zersetzungsprodukten, sowie von Farblacken wesentliche Nuancenänderungen ein, welche auch kolorimetrische Methoden in ihrer Durchführung erschweren und in ihren Resultaten ganz unsicher machen.

Der moderne Fabrikbetrieb bedingt aber außerdem zur Vermeidung aller Störungen behufs Erzielung der maximalen Produktion, daß man bereits vor Beginn der Operation die erforderlichen Lösungen und Ansätze in entsprechender Menge und Konzentration vorbereitet hat. Oft liegt es auch in der Natur der Prozesse, daß man sie nicht nach Belieben unterbrechen kann, um die Konzentrationsverhältnisse auf analytischem Wege zu kontrollieren und daraufhin erst die erforderliche Ergänzung zu ermitteln und zu bereiten, ohne infolge des dadurch bedingten Stillstandes einen Teil der unterdessen in Behandlung stehenden Ware in ihrer Qualität zu schädigen. Es bleibt somit für den Fachmann, welcher die sich abspielenden Prozesse nicht als rein empirisch ermittelte Vorgänge, sondern als teils chemische, teils mechanische Reaktionen ansieht, nur noch der Weg, sie auf Grund experimentell ermittelter Daten einer mathematischen Behandlung zu unterziehen, um auf diese Weise Gesetze über die Änderungen der Konzentration bezw. für deren Erhaltung abzuleiten und dann mit Hilfe derselben die Operationsbedingungen zu erfüllen. Bisweilen ist es hierbei möglich, während oder nach der Operation durch analytische Proben die Richtigkeit der Berechnungen zu prüfen und eventuell kleine Abweichungen der tatsächlichen Arbeitsbedingungen von den der Rechnung zugrunde liegenden Daten weiterhin zu korrigieren; wenn sonst richtig gearbeitet wurde, kann es sich dabei nur um kleine Fehler handeln, die noch keinen merklich schädlichen Einfluß auf das Resultat haben; in letzter Linie aber bietet dann der egale, gleichmäßig gute Ausfall der Partien im großen den besten Beweis für die Richtigkeit der Theorie und deren Anwendung.

Da man schon aus ökonomischen Gründen mit möglichst klein bemessenen Flüssigkeitsmengen in den Apparaten arbeitet und außerdem der Fassungsraum der Gefäße meist auch eine Vergrößerung dieser Standflotten ausschließt oder nur in sehr engen Grenzen gestattet, so haben jene Fälle, welche ein variables Volumen der Standflotte ergeben würden, meist keinen praktischen Wert. Einerseits kann bei zu weitgehender Verminderung der Standflotten der mechanische Imprägnierungs-Vorgang nur mangelhaft oder gar nicht stattfinden, während andererseits eine Zunahme über den Inhalt des Apparates hinaus durch Überlaufen verloren geht. Dagegen wird es in besonderen Fällen von Interesse sein, durch Diskussion der Formeln die Abhängigkeit der erhaltenen Werte von den durch die Konstruktion der Apparate bedingten Größen zu untersuchen, da sich hieraus Schlüsse auf die Zweckmäßigkeit der Einrichtung ziehen lassen.

Allgemeine Charakteristik der Vorgänge.

Bei der Behandlung von Textilstoffen mit einer Flüssigkeit können folgende 4 Fälle eintreten:

I. Die Ware ist trocken; zwischen den in Lösung befindlichen Körpern und den Bestandteilen der Faser (wozu auch bisweilen damit verbundene Beizen gehören) findet keinerlei Reaktion statt, die zu einer Fällung oder Fixierung ersterer auf der Faser führen könnte; kurz ausgedrückt: einfaches Imprägnieren trockener Ware ohne jede Nebenreaktion.

II. Die Ware ist feucht und enthält in der für die Manipulation gewählten Gewichtseinheit eine gewisse konstante Menge Flüssigkeit, die mit dem Lösungsmittel des Bades identisch ist; praktisch kommt hierbei ja nur Wasser in Betracht. Beim Imprägnieren findet ebenfalls keine Reaktion statt, die zu einer Substanz-Entziehung führen könnte. Der Vorgang, welcher in der Färbereitechnik als Imprägnieren nasser Ware bezeichnet wird, ist nun schon dadurch vom I. Falle verschieden, daß durch die in der Ware enthaltene Flüssigkeit, welche mit ihr in das Bad gelangt, eine Verdünnung desselben stattfindet. Vorausgesetzt wird ferner, daß Art und Dauer der Behandlung so gewählt sind, daß wirklich eine homogene Mischung der in der Ware enthaltenen Flüssigkeit mit der im Apparat befindlichen Standflotte stattfindet uud die beim Austritt von der Ware mitgeführte Flüssigkeitsmenge daher in ihrer Konzentration mit der zurückbleibenden Standflotte übereinstimmt.

III. Die Ware ist trocken, entzieht jedoch pro angenommener Gewichtseinheit dem Bade eine durch stächiometrische Berechnung oder Versuch genau bestimmbare Menge der wirksamen Substanz, wodurch eine entsprechende Verminderung der Konzentration des Bades stattfindet. Art und Dauer der Behandlung sind so gewählt, daß die Bindung der wirksamen Substanz hierbei vollständig erfolgt und daß die von der Ware beim Austritt mitgeführte Lösung die gleiche Konzentration besitzt wie die zurückbleibende Standflotte. Der Vorgang kann, da es sich hierbei meist um Bildung oder Entwicklung von Beiz- bezw. Farblacken handelt, kurz als Entwickeln trockener Ware bezeichnet werden.

IV. Die Ware ist feucht, enthält also pro Gewichtseinheit wieder eine gewisse Flüssigkeitsmenge, außerdem entzieht sie aber auch dem Bade eine gleichfalls bestimmte Menge wirksamer Substanz; die Lösung wird also hier einerseits durch Verdünnung, andererseits durch Entziehung geschwächt. Bezüglich der Art der Behandlung gelten dieselben Voraussetzungen wie bei III.; es kann dieser Fall somit als Entwickeln feuchter Ware bezeichnet werden.

Die mechanischen Hilfsmittel zur Durchführung der Operationen unter den gemachten Voraussetzungen sind je nach der Form, in welcher das Textilmaterial behandelt werden soll, verschieden.

Bei losem Material und Wickelkörpern, die in Apparaten behandelt werden müssen, bestehen sie in der Anwendung von Vakuum und Druck oder einer energischen Zirkulation der Flotte durch das Material unter dem Einfluß der Fliehkraft oder mittelst kräftiger Pumpen.

Bei Stranggarn, Ketten und Geweben erzielt man dies durch die nach Bedarf wiederholte Wirkung zweckmäßig angeordneter Quetschwalzen.

Um die Flotte rasch und gründlich zu mischen, braucht man perforierte Zuflußrohre, Strahl-Injektoren, Mischflügel oder Turbinen und Zirkulationspumpen.

Bezüglich der Arbeitsweise findet man in der Praxis 3 Methoden: Loses Material und Garn behandelt man meist in aufeinander folgenden Operationen, denen man je ein als Arbeitseinheit gewähltes Quantum unterzieht, also intermittierend. Die Ergänzung erfolgt entweder in einer Portion nach Beendigung jeder Operation oder aber vor bezw. während derselben, dann meist durch Zufluß. Dagegen arbeitet man bei Geweben und Ketten (Warps) meist kontinuierlich unter stetigem Zufluß der Ergänzung.

Aus Zweckmäßigkeits-Gründen ist es vorzuziehen, mit der Betrachtung der einfacheren Fälle I und II zu beginnen und den allgemeinen Fall IV, aus dem durch Spezialisierung der Formeln alle anderen abgeleitet werden können, zuletzt zu behandeln.

I. Imprägnieren trockener Ware.

A. Mit nachträglicher Ergänzung.

Das Volumen der im Apparat enthaltenen Standflotte betrage V Einheiten (z. B. Liter); darin ist eine Menge N_0 (z. B. Gramm) der wirksamen Substanz gelöst; die Ware, welche in Partien vom Gewichte A, das wir als Arbeitseinheit gewählt haben, darin behandelt wird, nimmt pro Einheit A beim Austritt ein Flüssigkeitsquantum von s Volumteilen (wenn V in Litern gemessen ist, sind dies ebenfalls Liter) mit einem entsprechenden Gehalt an Substanz mit; von den unvermeidlichen Verlusten durch Verspritzen usw. sehen wir hierbei für die Berechnung ab; in der Praxis werden dieselben dem Volumen s zugeschlagen.

Die Anfangskonzentration des Bades sei c_0, jene nach Behandlung von n Arbeitseinheiten c_n, die Konzentration der Ergänzungs- oder Nachbesserungsflotte n_x.

Als Anfangszustand haben wir somit:

$$N_0 = V \cdot c_0.$$

Durch die Behandlung der 1. Arbeitseinheit wird weder V noch c_0 verändert; beim Austritte aus dem Apparat nimmt die Ware jedoch ein Volumen s mit einem Substanzgehalt $s \,.\, c_0$ mit; somit beträgt der gesamte Substanzverlust hierbei

$$J_1 = s \,.\, c_0,$$

so daß in der Standflotte ein Rest von

$$R_1 = N_0 - J_1 = V.c_0 - s \,.\, c_0 = c_0\,(V - s)$$

im reduzierten Volumen $V - s$ verbleibt; die entsprechende Konzentration c_0' ist selbstverständlich gleich c_0, was ja auch die Rechnung ergibt:

$$c_0' = \frac{R_1}{V - s} = c_0 \cdot \frac{V - s}{V - s} = c_0.$$

Um das Volumen wieder auf die ursprüngliche Höhe V zu bringen, ist ein Quantum s Ergänzung nötig, mit welchem wir eine Substanzmenge von $s \,.\, n_x$ dem Bade zuführen, so daß wir darin nach Vollendung der ersten Operation eine Substanzmenge $N_1 = R_1 + s \,.\, n_x = c_0 V - s \,.\, c_0 + s \,.\, n_x$ im ursprünglichen Volumen V und somit eine entsprechende Konzentration

$$c_1 = \frac{N_1}{V} = c_0 - c_0 \cdot \frac{s}{V} + n_x \cdot \frac{s}{V} = c_0 \left(1 - \frac{s}{V}\right) + n_x \cdot \frac{s}{V}$$

erhalten. Aus dieser Gleichung können wir bereits die Formel für konstante Stärke ableiten: Wenn sich die Konzentration nicht ändern soll, muß $c_1 = c_0$ sein; setzen wir diesen Wert in obige Gleichung ein, so ist

$$c_0 = c_0 - c_0 \cdot \frac{s}{V} + n_x \cdot \frac{s}{V}$$

und daraus, wenn wir jenen Wert der Nachbesserungs-Konzentration n_x, der $c_n = c_0$ gibt, mit n_0 bezeichnen:

$$n_0 = c_0,$$

was ja im vorliegenden einfachen Falle selbstverständlich ist.

Die von der Ware aufgenommene Substanzmenge beträgt pro Einheit A derselben $s \,.\, c_0$ und kann durch Trocknen oder eine sonstige folgende Operation auf der Faser fixiert werden. Da eine Verminderung der Konzentration auch ohne Nachbesserung nicht eintritt, so kann man bisweilen mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen nötigenfalls auch kleineren Arbeitseinheiten $\frac{A}{m}$ statt A das Quantum der Standflotte aufbrauchen, bis endlich $V_n \overline{\gtrless} \frac{s}{m}$ wird; praktisch kommt man allerdings nicht unter $V_n = 5\,\frac{s}{m}$.

Ein solches Aufbrauchen der Standflotten ist in den folgenden Fällen II—IV nicht zulässig.

Hat man Q Arbeitseinheiten zu behandeln, so braucht man, wenn die Standflotte frisch bereitet werden muß und nicht aufbewahrt wird, eine Ansatzmenge $(Q - 1) \,.\, s + V$, bei von früheren Operationen übriger Standflotte aber nur $Q \,.\, s$.

Nehmen wir jedoch ganz allgemein n_x verschieden von c_0, so wird der Wert für $c_1 = c_0\left(1 - \frac{s}{V}\right) + n_x \cdot \frac{s}{V}$ auch von c_0 verschieden sein; er hängt, wie wir sehen, nicht nur von c_0 und n_x, sondern auch von dem Volumverhältnisse $\frac{s}{V}$ ab; da nun bei fortgesetzter Arbeit mit gleicher Ware und gleicher Nachbesserung $\frac{s}{V}$ und n_x sich nicht verändern, bezeichnen wir zur Vereinfachung der Formeln:

$$1 - \frac{s}{V} = \frac{V - s}{V} = \varphi, \text{ wobei demnach } \varphi < 1,$$

$$n_x \cdot \frac{s}{V} = n_x(1 - \varphi) = K_1 \text{ als Konstante,}$$

und erhalten hierdurch:

$$c_1 = c_0 \cdot \varphi + K_1.$$

Für die 2. Operation ist nun der Anfangszustand:

$$N_1 = c_1 \cdot V.$$

In gleicher Weise wie oben ergibt sich:

$$\varDelta_2 = s \cdot c_1,$$

$$R_2 = N_1 - \varDelta_2;\; N_2 = R_2 + s \cdot n_x \text{ im Volumen } V$$

$$\text{und } c_2 = \frac{N_2}{V} = \frac{N_1}{V} - c_1 \cdot \frac{s}{V} + n_x \cdot \frac{s}{V} = c_1\left(1 - \frac{s}{V}\right) + n_x \cdot \frac{s}{V}$$

oder nach Einführung der Buchstaben φ und K_1

$$c_2 = c_1 \cdot \varphi + K_1.$$

Ebenso ergibt die 3. Operation:

$$c_3 = c_2 \cdot \varphi + K_1.$$

Hieraus läßt sich schon das Gesetz ersehen, nach welchem sich die Konzentration von Operation zu Operation ändert:

$$c_0 = c_0;$$
$$c_1 = c_0 \cdot \varphi + K_1,$$
$$c_2 = c_1 \cdot \varphi + K_1 = c_0 \cdot \varphi^2 + K_1 \cdot \varphi + K_1,$$
$$c_3 = c_2 \cdot \varphi + K_1 = c_0 \cdot \varphi^3 + K_1 \cdot \varphi^2 + K_1 \cdot \varphi + K_1,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$c_{n-1} = c_{n-2} \cdot \varphi + K_1 = c_0 \cdot \varphi^{n-1} + K_1 \cdot \varphi^{n-2} + \ldots + K_1 \cdot \varphi + K_1,$$
$$c_n = c_{n-1} \cdot \varphi + K_1 = c_0 \cdot \varphi^n + K_1 \cdot \varphi^{n-1} + \ldots + K_1 \cdot \varphi^2 + K_1 \cdot \varphi + K_1.$$

Wir erhalten somit 2 allgemeine Formeln, um c_n aus c_{n-1} oder aus c_0 zu finden:

$$c_n = c_{n-1} \cdot \varphi + K_1. \tag{1}$$

$$c_n = c_0 \cdot \varphi^n + K_1(\varphi^{n-1} + \varphi^{n-2} + \ldots + \varphi^2 + \varphi + 1). \tag{2}$$

Der innerhalb der Klammer stehende Ausdruck ist eine geometrische Reihe von n Gliedern, Anfang 1, Quotient φ, somit ihre Summe, da $\varphi^n < \varphi < 1$ ist:

$$\Sigma = \frac{1 - \varphi^n}{1 - \varphi},$$

welchen Wert wir in obige Formel (2) einsetzen, und erhalten, da $\frac{K_1}{1-\varphi} = n_x$ nun $c_n = c_0 \cdot \varphi^n + K_1 \cdot \frac{1-\varphi^n}{1-\varphi} = c_0 \cdot \varphi^n + n_x - n_x \cdot \varphi^n$:

$$c_n = n_x + (c_0 - n_x) \cdot \left(\frac{V-s}{V}\right)^n. \quad (3)$$

Diskussion der Formeln:

Wie ersichtlich, ist c_n eine Exponentialfunktion von n; der Wert von φ^n wird mit steigendem n immer kleiner und erreicht für $n = \infty$, lim. $\varphi^n = 0$; somit ist lim. $c_n = n_x$.

Wenn wir den Zusammenhang zwischen n und c_n durch eine Kurve (s. Fig. 57) darstellen, so wird diese, für $n = 0$ mit $c_n = c_0$ in der Ordinatenachse beginnend, sich einer im Abstande n_x von der Abszissenachse parallel zu dieser gezogenen Asymptote entsprechend dem Charakter der Exponential-

I. Steigende Konzentration $n_x > n_0$,
II. Konstante Stärke $n_x = n_0 = c_0$,
III. Steigende Konzentration $n_x < n_0$,
IV. Allmähliche Erschöpfung $n_x = 0$.

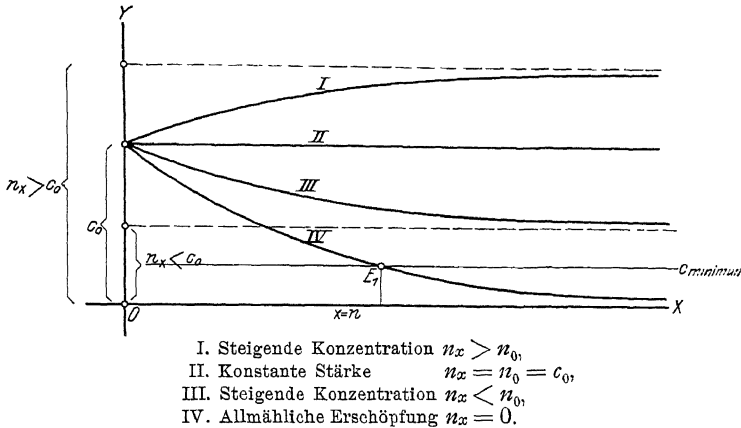



Fig. 57.

funktion stetig nähern, ohne diese im Endlichen je zu erreichen; nur wenn $n_x = c_0$ ist, verschwindet das Exponentialglied, Kurve und Asymptote fallen dann zusammen; in allen anderen Fällen aber steigt oder sinkt c_n, je nachdem $n_x \gtrless c_0$ ist. Aus dieser einfachen Betrachtung sehen wir, daß die in den Kreisen der rein empirisch arbeitenden Praktiker vielfach herrschende Meinung, bei Verwendung einer schwächeren oder stärkeren Nachbesserung stelle sich die derselben entsprechende Konzentration der Standflotte schon nach wenigen Operationen von selbst her, eine irrige ist, da man in solchen Fällen überhaupt nie zu einer konstanten Stärke gelangt, wenn auch die Veränderungen bei großen Werten von n relativ abnehmen. Aus dem jeweiligen c_{n-1} läßt sich das entsprechende $s \cdot c_{n-1}$, die von der $n$ten Arbeitseinheit Ware aufgenommene Substanzmenge Δ_n, welche dann ebenso variabel ist, ermitteln.

Solange $n_x > 0$ ist, kann c_n niemals auf 0 sinken; negativ kann n_x als Gewichtsmenge Substanz pro Volumeinheit Nachbesserung nicht werden

(höchstens in der Weise, daß, wenn n_x z. B. ein Quantum Alkali bedeutet, $-n_x$ die äquivalente Säuremenge vorstellt); der kleinste Wert ist $n_x = 0$, d. h. Nachbesserung mit reinem Wasser; dann ist $c_n = c_0\,\varphi^n$ und lim. $c_n = 0$. In diesem Falle sinkt die Kurve asymptotisch bis zur OX-Achse herab.

Durch Auflösung der Gleichung (3) nach n_x bezw. nach n erhalten wir folgende Formeln:

$$n_x = \frac{c_n - c_0\,\varphi^n}{1 - \varphi^n}\,. \tag{4}$$

$$\varphi^n = \frac{c_n - n_x}{c_0 - n_x}\,. \tag{5}$$

$$n = \frac{\log.\,(c_n - n_x) - \log.\,(c_0 - n_x)}{\log.\,\varphi}\,. \tag{6}$$

Mit Hilfe letzterer Formel kann man n bestimmen, d. h. berechnen, wie viele Arbeitseinheiten man behandeln kann, ehe ein gewisser zulässiger Wert von c_n erreicht wird.

Um hierbei rasch zum Ziele zu kommen, habe ich für die in der Praxis am häufigsten vorkommenden Werte von V und s Tabellen berechnet, welche für n die Größen φ^n und log. φ^n geben und als Anhang vorliegender Studie beigegeben sind.

Der Schnittpunkt E_1 der Kurve mit der Linie für c (minimum) gibt den Moment, wo die Konzentration bis zu dieser Grenze gesunken ist, und entspricht dem für $c_n = c$ (minimum) nach Formel (6) berechneten Werte des n.

Der hiermit beschriebene Vorgang entspricht der in der Garnfärberei meist üblichen Arbeitsweise, wobei man erst nachbessert, wenn das passierte Garn das Bad verlassen hat.

B. Bei gleichzeitiger oder vorhergehender Ergänzung.

Bisweilen findet man auch den Gebrauch, die Nachbesserung bereits vor dem Eingehen mit der Ware zuzugeben oder sie während der Behandlung derselben zufließen zu lassen. Wenn hierbei überhaupt egale Ware produziert werden soll, müssen wir jedoch voraussetzen, daß eine homogene Mischung der Standflotte mit der zufließenden Ergänzung einerseits und mit der von der Ware aufgenommenen Lösung andererseits stattfindet und daher im Momente des Austrittes der Ware beide die gleiche Konzentration aufweisen. Man wird somit den gleichen Schlußeffekt erreichen, ob man das entsprechende Quantum während der ganzen Dauer der Behandlung zufließen läßt oder ob man es vor oder bei Beginn derselben auf einmal rasch zusetzt, weshalb wir hier nur letzteren Fall zu untersuchen brauchen.

Für den Anfangszustand haben wir wieder

$$N_0 = V.\,c_0\,.$$

Dazu kommt nun zunächst ein Volumen s Nachbesserung mit $s\,.\,n_x$ Substanz, somit steigt die Substanzmenge auf

$$P_1 = N_0 + s\,.\,n_x = V.\,c_0 + s\,.\,n_x \text{ im Volumen } V + s$$

und die Konzentration ändert sich in c_0':

$$c_0' = \frac{P_1}{V+s} = c_0 \cdot \frac{V}{V+s} + n_x \cdot \frac{s}{V+s}.$$

Die Ware entzieht nun ein Volumen s mit einem Gehalt $\varDelta_1 = s \,.\, c_0'$, so daß das Volumen der Standflotte wieder auf V sinkt; der Substanzgehalt beträgt somit

$$N_1 = P_1 - \varDelta_1 = V . c_0 + s . n_x - s . c_0' \text{ im Volumen } V$$

und daraus die entsprechende Konzentration:

$$c_1 = \frac{N_1}{V} = c_0 + n_x \cdot \frac{s}{V} - \frac{s . c_0 . V}{V.(V+s)} - n_x \cdot \frac{s}{V} \cdot \frac{s}{(V+s)} =$$

$$= c_0\left(1 - \frac{s}{V+s}\right) + n_x \cdot \frac{s}{V}\left(1 - \frac{s}{V+s}\right) = c_0\left(\frac{V}{V+s}\right) + n_x\left(\frac{s}{V+s}\right)$$

identisch mit dem Werte c_0', was nach den gemachten Voraussetzungen selbstverständlich sein muß.

Setzen wir nun wieder zur Vereinfachung für die Konstanten:

$$1 - \frac{s}{V+s} = \frac{V}{V+s} = \psi \text{ und } n_x \cdot \frac{s}{V+s} = n_x(1-\psi) = K_2,$$

so erhalten wir für c_1 den Ausdruck:

$$c_1 = c_0\,\psi + K_2.$$

In gleicher Weise spielt sich der Vorgang bei der 2. Operation ab und wird

$$c_2 = c_1\,\psi + K_2$$

und in gleicher Weise beim 3. Vorgang

$$c_3 = c_2\,\psi + K_2.$$

Durch die nämliche Deduktion wie im vorhergehenden Falle IA, nur daß die Konstanten φ und K_1 durch ψ und K_2 ersetzt sind, erhalten wir:

$$c_n = c_0\,\psi^n + n_x - n_x\,\psi^n = n_x + (c_0 - n_x)\cdot\left(\frac{V}{V+s}\right)^n. \tag{7}$$

$$n_x = \frac{c_n - c_0\,\psi^n}{1-\psi^n}. \tag{8}$$

$$\psi^n = \frac{c_n - n_x}{c_0 - n_x}. \tag{9}$$

$$n = \frac{\log.(c_n - n_x) - \log.(c_0 - n_x)}{\log.\psi}. \tag{10}$$

Der Unterschied in den Formeln der Fälle IA und IB liegt nur in den Konstanten φ und ψ; da $\frac{s}{V} > \frac{s}{V+s}$, so ist

$$\left(1 - \frac{s}{V}\right) < \left(1 - \frac{s}{V+s}\right) \text{ oder } \varphi < \psi < 1.$$

Die wachsenden Potenzen von ψ nehmen daher langsamer ab als jene von φ, die Kurven sind daher gestreckter als bei IA (Fig. 57), haben jedoch sonst gleichen Charakter.

Diskussion der Formeln:

Für $n = \infty$ wird lim. $c_n = n_x$ und gilt somit für konstante Stärke $n_x = n_0 = c_0$.

Setzen wir auch hier $n_x = 0$, d. h. Wasserzusatz, so resultiert: $c_n = c_0 \psi^n$ und $\lim\limits_{n=\infty} c_n = 0$:

dann ist $$\psi^n = \frac{c_n}{c_0}; \quad n = \frac{\log. c_n - \log. c_0}{\log. \psi},$$

d. h. es tritt allmähliche Erschöpfung ein und man kann den Punkt berechnen, wo eine gewisse Minimalstärke erreicht wird.

C. Bei kontinuierlicher Arbeit und stetig zufliefsender Ergänzung.

Wenn wir die nach den Formeln (3) und (7) erhaltenen Werte für c_n vergleichen, so finden wir, daß der Unterschied nur in den Faktoren $\frac{V-s}{V}$ und $\frac{V}{V+s}$ liegt, deren Differenz um so kleiner wird, je kleiner wir die Arbeitseinheit annehmen; wählen wir $\frac{A}{m}$, so wird dann schon der Wert nach Behandlung von $m \cdot \left(\frac{A}{m}\right)$ auszudrücken sein durch

$$c_m = n_x + (c_0 - n_x)\left(\frac{V - \frac{s}{m}}{V}\right)^m \text{ im Falle IA und}$$

$$c_m = n_x + (c_0 - n_x)\left(\frac{V}{V + \frac{s}{m}}\right)^m \text{ im Falle IB.}$$

Nach $n . A = n . m \cdot \left(\frac{A}{m}\right)$ Einheiten haben wir dann als Exponenten in beiden Fällen $n . m$ anstatt m. Lassen wir nun m fortwährend wachsen, so wird $\frac{s}{m}$ immer kleiner, die Quotienten $\frac{V - \frac{s}{m}}{V}$ und $\frac{V}{V + \frac{s}{m}}$ nähern sich immer mehr dem Grenzwert 1, den sie schließlich übereinstimmend erreichen, wenn $m = \infty$; dann aber wird der Ausdruck für c_m unbestimmt und wir müssen seinen tatsächlichen Wert mit Hilfe der Differenzialrechnung in folgender Weise suchen: Wir gehen von der Formel

$$c_{m+1} = c^m \cdot \left(\frac{V-s}{V}\right) + n_x \cdot \frac{s}{V}$$

aus, welche dann gilt, wenn wir nach den m vorhergehenden Operationen eine Einheit A behandeln: nehmen wir aber nur eine unendlich kleine Menge dA, so wird die entsprechend entzogene Flottenmenge auch nur ds sein; c_m verändert sich hierbei in $c_m + dc_m$:

$$c_m + d\,c_m = c_m \cdot \frac{V - ds}{V} + n_x \cdot \frac{ds}{V},$$

somit $c_m . V + V . dc_m = c_m . V - c_m . ds + n_x . ds$; daraus erhalten wir

$$V . d c_m = (n_x - c_m)\, ds \qquad (11)$$

als die zu integrierende Differenzialgleichung, welcher wir nun die Form geben:

$$\frac{-d c_m}{n_x - c_m} = \frac{-d s}{V}; \quad \int \frac{-d c_m}{n_x - c_m} = \int \frac{-d s}{V}.$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, kommt man zur nämlichen Differenzialgleichung, wenn man von der Formel nach IB ausgeht: Dann ist $c_m + d c_m = c_m \cdot \frac{V}{V + d s} + n_x \cdot \frac{d s}{V + d s}$; durch Multiplikation mit dem Nenner wird $c_m . V + c_m . d s + V . d c_m + d c_m . d s = c_m . V + n_x . d s$, oder $(V + d s) . d c_m = (n_x - c_m) d s$ und

$$\frac{-d c_m}{n_x - c_m} = \frac{-d s}{V + d s}. \tag{11a}$$

Setzen wir nun $\frac{-d s}{V + d s} = d y$, so wird $\left(\frac{d y}{d s}\right) = \frac{-1}{V + d s}$, und wenn wir nun $d s = 0$ werden lassen, so ist $\frac{d y}{d s}$ der wahre Differenzialquotient, während rechts $d s$ im Nenner verschwindet; es ist also $\frac{d y}{d s} = \frac{-1}{V}$ oder $d y = \frac{-d s}{V}$, wie oben. Die linke Seite der Differenzialgleichung gibt integriert: log. nat. $(n_x - c_m)$, die rechte Seite $-\frac{s}{V}$ + Konst., so daß wir haben: log. nat. $(n_x - c_m) = -\frac{s}{V}$ + Konst. oder

$$n_x - c_m = e^{-\frac{s}{V} + \text{Konst.}}; \text{ für } m = 0 \text{ ist } s = 0:$$

$$n_x - c_0 = e^{-0 + \text{Konst.}} \text{ und durch Division}$$

$$\frac{n_x - c_m}{n_x - c_0} = e^{-\frac{s}{V}} = \frac{1}{e^{\frac{s}{V}}}. \tag{12}$$

Diese Formel gibt uns den Wert für c nach Behandlung von $m \cdot \left(\frac{A}{m}\right)$ für $m = \infty$, wobei $m \cdot \left(\frac{s}{m}\right) = s$ Flotte entzogen wurde, also für c_1 bei stetigem Betriebe:

$$c_1 = c_0 \cdot e^{-\frac{s}{V}} + n_x \left(1 - e^{-\frac{s}{V}}\right).$$

Setzen wir nun $e^{-\frac{s}{V}} = \varepsilon$ und $n_x (1 - \varepsilon) = K_3$ als Konstante, so wird

$$c_1 = c_0 . \varepsilon + K_3,$$

somit eine analoge Formel wie bei den Fällen IA und IB. Durch Wiederholung des Vorganges wird

$$c_2 = c_1 . \varepsilon + K_3,$$
$$c_3 = c_2 . \varepsilon + K_3,$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$
$$c_n = c_{n-1} . \varepsilon + K_3,$$

so daß wir wieder durch Substitution der Werte auf den Ausdruck kommen:

$$c_n = c_0 . \varepsilon^n + K_3 (\varepsilon^{n-1} + \varepsilon^{n-2} + . . + \varepsilon^2 + \varepsilon + 1),$$

welcher nach Summierung der Reihe gibt:

$$c_n = c_0 \cdot \varepsilon^n + \frac{K_3}{1-\varepsilon} \cdot (1-\varepsilon^n) = c_0 \cdot \varepsilon^n + n_x \cdot (1-\varepsilon^n) \quad \text{oder}$$

$$c_n = n_x + (c_0 - n_x) \cdot e^{-n \cdot \frac{s}{V}}. \qquad (13)$$

Diese Formel ist den Ausdrücken (3) und (7) analog gebaut; der Grenzwert von φ und ψ für $\frac{s}{m} = 0$ ist also $e^{-\frac{s}{V}}$. Übrigens läßt sich die Formel (13) unmittelbar bei der Integration der Differenzialgleichung (11) erhalten, wenn man hierbei dA von 0 bis $n \cdot A$ und demgemäß ds von 0 bis $n \cdot s$ wachsen läßt, doch bietet die übereinstimmende Ableitung der Formel zugleich einen Beweis für ihre allgemeine Gültigkeit. Damit c_n konstant bleibt, muß wieder $n_x = c_0 = c_n$ sein, sonst ist lim. $c_n = n_x$ und für $n_x = 0$, lim. $c_n = 0$.

Durch Auflösung der Gleichung (13) nach n_x und $e^{\frac{n \cdot s}{V}}$ erhalten wir

$$n_x = \frac{c_n - c_0 \cdot e^{-n \cdot \frac{s}{V}}}{1 - e^{-\frac{n \cdot s}{V}}} = \frac{c_n \cdot e^{n \cdot \frac{s}{V}} - c_0}{e^{\frac{n \cdot s}{V}} - 1} \qquad (14)$$

und

$$e^{\frac{n \cdot s}{V}} = \frac{n_x - c_0}{n_x - c_n} = \frac{c_0 - n_x}{c_n - n_x}. \qquad (15)$$

Die Kurven entsprechen in ihrem Verlaufe auch wieder Fig. 57.

Diskussion der Formeln:

Für $n_x = c_0 = c_n$ wird der Ausdruck (15) $= \frac{0}{0}$, d. h. jeder beliebige Wert von n erfüllt denselben, sonst ist entweder $n_x > c_0$ und $n_x > c_n$ oder $n_x < c_0$ und $n_x < c_n$, d. h. Zähler und Nenner haben stets gleiches Vorzeichen, $e^{\frac{n \cdot s}{V}}$ ist stets positiv:

$$n = \frac{V}{s} \cdot \frac{\log.\ (n_x - c_0) - \log.\ (n_x - c_n)}{\log.\ e}; \quad \log.\ e = 0{,}434295. \qquad (16)$$

Ein weiterer spezieller Fall, der sich hier bietet, ist für $n \cdot s = V$, d. h. wenn man so viel Ware passiert hat, daß im ganzen ebensoviel nachgebessert wurde, als ursprünglich Standflotte vorhanden war, dann ist

$$c_n = n_x + \frac{c_0 - n_x}{e}.$$

Wenn nun n weiter wächst, wird der Nenner als Exponentialfunktion sehr rasch steigen, der Wert des Bruches abnehmen und sich c_n immer mehr dem Werte von n_x nähern.

Setzen wir nun hier $n_x = 0$, d. h. lassen wir Wasser zulaufen, so ist allgemein $c_n = c_0 \cdot e^{-n \cdot \frac{s}{V}}$ und für $n = \frac{V}{s}$ wird $c_n = \frac{c_0}{e}$; durch ein vorhergehendes Mischen von V Standflotte mit $n \cdot s = V$ Wasser hätte man eine konstante Stärke von $\frac{c_0}{2}$ erreicht; bei stetigem Zuflusse sinkt aber c_n bis $\frac{c_0}{2{,}72}$, woraus man ersieht, wie schädlich es ist, bei Mangel

an Nachbesserung Wasser zulaufen zu lassen, in der Annahme, daß es sich allmählich verteilen werde.

Resumé über den I. Fall.

Um die erhaltenen Formeln für die drei Arbeitsmethoden noch ähnlicher zu gestalten, können wir sie auch in folgender Art schreiben:

I A. $$c_n = n_x + (c_0 - n_x) \cdot \left(\frac{V}{V-s}\right)^{-n}.$$

I B. $$c_n = n_x + (c_0 - n_x) \cdot \left(\frac{V+s}{V}\right)^{-n}.$$

I C. $$c_n = n_x + (c_0 - n_x) \cdot \left(e^{\frac{s}{V}}\right)^{-n}.$$

Für konstante Stärke muß in allen 3 Varianten $n_x = n_0 = c_0$ sein: es ist auch leicht begreiflich, daß, wenn keine Verschiebung der Konzentration stattfindet, es gleichgültig sein muß, ob man vor, während oder nach der Operation die Ergänzung gibt. Die Größe n_0 ist ferner von dem Volumen V unabhängig: der Verbrauch an Substanz für die Behandlung von Q Einheiten ist $Q \,.\, s \,.\, n_0$, und da $s \,.\, n_0 = \varDelta$ konstant sein muß, so ist $Q = \varDelta$ auch von einer Veränderung des Wertes für s unabhängig; für die Kalkulation des Verbrauches hat man nur mit $Q \,.\, \varDelta$ zu rechnen. Wenn jedoch $n_x \gtrless n_0$ ist, so wird bei einem und demselben Werte von n der Wert von c_n sich um so mehr dem von n_x nähern, je größer der Divisor der Differenz $c_0 - n_x$, also je größer s im Verhältnis zu V oder je kleiner V im Verhältnis zu s wird. Könnte man praktisch mit $V = s$ arbeiten, so wäre bei I A schon $c_1 = n_x$, hingegen bei I B immer noch $c_1 = n_x + (c_0 - n_x) \cdot \frac{1}{2} = \frac{c_0 + n_x}{2}$, bei I C dagegen $c_1 = n_x + \frac{c_0 - n_x}{e} = \frac{c_0 + (e-1) \,.\, n_x}{e} = \frac{c_0 + 1{,}72 \,.\, n_x}{2{,}72}$. Der Einfluß der Nachbesserung ist somit bei nachträglichem Zusatz am größten, bei kontinuierlichem Zufluß kleiner und bei vorherigem Zusatz am kleinsten.

Herstellung von Schattierungen und Ombres.

Obwohl die industrielle Praxis, wie bereits in der Einleitung erwähnt, meist eine konstante Konzentration der Bäder fordert, kommen auch bisweilen Artikel vor, bei welchen man eine stufenweise oder kontinuierlich zu- oder abnehmende Intensität der Farbe verlangt — sogenannte Schattierungen bei Garn und Ombrés bei Geweben und Ketten. In diesen Fällen ist es dann meist im voraus bestimmt, in welchem Verhältnisse die von den aufeinander folgenden Einheiten aufgenommenen Substanzmengen $(\varDelta_1 = s\,c_1) : (\varDelta_2 = s\,c_2) : (\varDelta_3 = s\,c_3)$ usw. stehen sollen, d. h. man hat c_0, c_n und n gegeben und n_x zu suchen, was nach den Formeln (4), (8) und (14) geschieht. Wenn man hierbei $n_x = 0$ findet, so hat man nur mit Wasser zu ergänzen; ergibt die Rechnung aber ein negatives n_x, dann muß man sich in der Weise helfen, daß man den Wert

für s vergrößert, indem man entweder durch schwächeres Winden oder Quetschen mehr Flüssigkeit in der austretenden Ware läßt oder indem man bei jeder Operation bezw. während der Behandlung jeder Arbeitseinheit ein Quantum u von der Standflotte wegnimmt oder weglaufen läßt und dafür mit $(s + u)$ Wasser nachbessert; der in der Ware vorhandene Überschuß wird durch ein folgendes Schleudern oder Quetschen wieder auf das richtige Maß reduziert. Die Gleichungen erhalten dann folgende Form:

IA: $$n_x = 0 = \frac{c_n - c_0 (\varphi')^n}{1 - (\varphi')^n}; \quad \varphi' = \frac{V - s - u_1}{V}. \tag{17}$$

IB: $$n_x = 0 = \frac{c_n - c_0 (\psi')^n}{1 - (\psi')^n}; \quad \psi' = \frac{V}{V + s + u_2}. \tag{18}$$

IC: $$n_x = 0 = \frac{c_n (\varepsilon')^n - c_0}{(\varepsilon')^n - 1}; \quad \varepsilon' = e^{\frac{s + u_3}{V}}. \tag{19}$$

Aus diesen Gleichungen hat man nun die Werte für u_1 bezw. u_2 und u_3 zu rechnen. Da die Nenner nicht ∞ sind, müssen die Zähler Null sein.

IA gibt: $\log. \varphi' = \frac{1}{n} (\log. c_n - \log. c_0)$; dann $u_1 = V(1 - \varphi') - s$. (20)

IB gibt: $\log. \psi' = \frac{1}{n} (\log. c_n - \log. c_0)$; daraus $u_2 = V\left(\frac{1}{\psi'} - 1\right) - s$. (21)

IC gibt: $\frac{s + u}{V} \cdot \log. e = \frac{1}{n} (\log. c_0 - \log. c_n)$ und

$$u = \frac{V}{n} \cdot \frac{\log. c_0 - \log. c_n}{0{,}434295} - s. \tag{22}$$

Andererseits kann es auch in solchen Fällen, wo man mit steigender Konzentration arbeiten muß, vorkommen, daß die Rechnung einen Wert für n_x ergibt, der praktisch wegen der begrenzten Löslichkeit der Substanzen nicht mehr erreichbar ist; dann kann man sich auch wieder in der Weise helfen, daß man bei jeder Arbeitseinheit ein Quantum u wegschöpft oder abläßt und aus den Formeln (17), (18), (19) nach Einführung des zulässigen Maximalwertes für $n_x = n_{max.}$ das entsprechende φ'', ψ'' oder ε'' rechnet. Hierbei ergibt sich:

IA: $$\log. \varphi'' = \frac{1}{n} \cdot [\log. (c_n - n_{max.}) - \log. (c_0 - n_{max.})],$$

daraus $$u' = V(1 - \varphi'') - s. \tag{23}$$

IB: $$\log. \psi'' = \frac{1}{n} \cdot [\log. (c_n - n_{max.}) - \log. (c_0 - n_{max.})],$$

somit $$u'' = V\left(\frac{1}{\psi''} - 1\right) - s. \tag{24}$$

IC: $$\frac{s + u'''}{V} \cdot \log. e = \frac{1}{n} \cdot [\log. (n_{max.} - c_0) - \log. (n_{max.} - c_n)]$$

und $$u''' = \frac{V}{n} \cdot \left[\frac{\log. (n_{max.} - c_0) - \log. (n_{max.} - c_n)}{0{,}434295}\right]. \tag{25}$$

Man kann somit in allen Fällen den Wert für u berechnen.

II. Imprägnieren feuchter Ware.

A. Mit nachträglicher Ergänzung.

Außer den bereits bekannten Größen kommt hier pro Arbeitseinheit Ware ein Volumen von σ Flüssigkeit in Betracht; die Standflotte enthält im Anfangszustand: $N_0 = V . c_0$ im Volumen V. Die 1. Arbeitseinheit bringt mit σ Flüssigkeit, so daß N_0 nunmehr auf $V + \sigma$ verdünnt ist: die Konzentration sinkt auf $c_0' = c_0 \cdot \frac{V}{V+\sigma}$. Von dieser verdünnten Lösung nimmt die Ware mit sich ein Volumen s mit einem Substanzgehalt $\varDelta_1 = s . c_0'$, so daß im Bade ein Rest von R_1 bleibt: $R_1 = N_0 - \varDelta_1$, im Volumen $V + \sigma - s = V - (s - \sigma)$. Dazu kommt nun die Nachbesserung, welche im Volumen $(s - \sigma)$ eine Substanzmenge von $n_x (s - \sigma)$ enthält, so daß nach Beendigung der 1. Operation der Substanzgehalt nun beträgt:

$$N_1 = R_1 + n_x (s - \sigma) = c_0 V - s . c_0 \cdot \frac{V}{V+\sigma} + n_x (s - \sigma), \text{ im Volumen } V$$

$$\text{und} \qquad \frac{N_1}{V} = c_1 = c_0 \left(1 - \frac{s}{V+\sigma}\right) + n_x \cdot \frac{s-\sigma}{V}.$$

Handelt es sich nun bloß darum, $n_x = n_0$ für konstante Stärke zu finden, so braucht man hier nur $c_1 = c_0$ zu setzen und erhält: $n_0 = c_0 \cdot \frac{s . V}{(V+\sigma)(s-\sigma)}$; setzt man nun $\sigma = 0$, so wird der Wert des Bruches $= 1$ und $n_0 = c_0$ (I. Fall A).

Wollen wir jedoch den Vorgang allgemein verfolgen, so setzen wir zur Vereinfachung für die Konstanten

$$1 - \frac{s}{V+\sigma} = \frac{V+\sigma-s}{V+\sigma} = \frac{V-(s-\sigma)}{V+\sigma} = \pi \text{ und } n_x \cdot \frac{s-\sigma}{V} = K_4$$

und erhalten dann als Zustand am Ende der 1. und zugleich Anfang der 2. Operation:

$$c_1 = c_0 \pi + K_4.$$

In gleicher Weise ergibt die Wiederholung des Vorganges für

$$c_2 = c_1 . \pi + K_4,$$
$$c_3 = c_2 . \pi + K_4,$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$c_n = c_{n-1} . \pi + K_4,$$

woraus wir durch Substitution und Summierung der Reihe in analoger Weise wie im I. Falle erhalten:

$$c_n = c_0 . \pi^n + K_4 \cdot \frac{1-\pi^n}{1-\pi},$$

und nachdem $\frac{K_4}{1-\pi} = n_x \cdot \frac{(V+\sigma)(s-\sigma)}{V . s}$, so wird

$$c_n = c_0 . \pi^n + n_x \cdot \frac{(V+\sigma)(s-\sigma)}{V . s} (1 - \pi^n) =$$
$$= n_x \cdot \frac{(V+\sigma)(s-\sigma)}{V . s} - \left[n_x \cdot \frac{(V+\sigma)(s-\sigma)}{V . s} - c_0\right] \pi^n. \qquad (26)$$

Die von der $n$ten Arbeitseinheit Ware aufgenommene Substanzmenge ist $J_n = s \cdot c'_{n-1} = s \cdot c_{n-1} \cdot \frac{V}{V+\sigma}$ und kann also jederzeit aus c_{n-1} berechnet werden. Durch Auflösung der Gleichung (26) nach n_x bezw. π^n erhält man:

$$n_x = \frac{c_n - c_0 \cdot \pi^n}{\frac{(V+\sigma)(s-\sigma)}{V \cdot s}(1-\pi^n)} \cdot \tag{27}$$

$$\pi^n = \frac{n_x \cdot z_1 - c_n}{n_x \cdot z_1 - c_0}; \quad \text{wobei } z_1 = \frac{(V+\sigma)(s-\sigma)}{V \cdot s};$$
$$n = \frac{\log.(n_x \cdot z_1 - c_n) - \log.(n_x \cdot z_1 - c_0)}{\log.\pi}. \tag{28}$$

Diskussion der Formeln:

Setzen wir $\sigma = 0$, so erhalten wir Fall IA, indem dann $\pi_0 = \frac{V-s}{V} = \varphi$ wird und z_1 den Wert 1 annimmt.

Für $n = \infty$ wird, da $\pi = \frac{V+\sigma-s}{V+\sigma} < 1$, $\pi^n_{n=\infty} = 0$:

$$\lim. c_n = n_x \cdot \frac{(V+\sigma)(s-\sigma)}{V \cdot s} = n_x \cdot z_1.$$

Der Wert des Koeffizienten z_1 liegt zwischen den Grenzen 1 für $\sigma = 0$ und 0 für $s = \sigma$, ist also stets kleiner als 1.

Die graphische Darstellung von c_n als Funktion von n ergibt wieder Kurven (Fig. 58), welche sich asymptotisch einer Linie $(n_x z_1)$ nähern.

Für konstante Stärke muß $\lim. c_n = c_0$ sein, daraus ist

$$n_x = c_0 \cdot \frac{V \cdot s}{(V+\sigma)(s-\sigma)} = n_0 = \frac{c_0}{z_1}.$$

Ist $n_x = n_0 + a$, so wird entsprechend $\lim. c_n = n_0 \cdot z_1 + a \cdot z_1 = c_0 + a \cdot z_1$, d. h. die Konzentration steigt asymptotisch um $a \cdot z_1$.

Ist $n_x = c_0$, so wird $\lim. c_n = c_0 \cdot z_1$, also jedenfalls kleiner als c_0, d. h. die Konzentration sinkt asymptotisch bis zur Linie $c_0 z_1$ herab.

Ist endlich $n_x = 0$, d. h. ergänzt man mit Wasser, so wird

$$c_n = c_0 \cdot \pi^n \text{ und } \lim_{n=\infty} c_n = 0.$$

Da $\varphi = 1 - \frac{s}{V} < \pi = 1 - \frac{s}{V+\sigma}$, so wird $\pi^n > \varphi^n$ sein, d. h. die Kurve senkt sich hier langsamer als im I. Falle A. Für einen bestimmten Wert von c_n ist

$$n = \frac{\log. c_n - \log. c_0}{\log. \pi}.$$

Die bisherigen Resultate gelten unter der Annahme, daß die Volumdifferenz $s - \sigma > 0$, d. h. daß man etwas nachbessern kann; wenn $s - \sigma = 0$, d. h. $s = \sigma$ ist, die Ware also ebensoviel Wasser mitbringt, wie sie Lösung entzieht, wird $z_1 = 0$ und n_0 müßte ∞ werden, was nicht möglich ist. Da man in diesem Falle also nichts nachbessern kann, wird wieder $c_n = c_0 \cdot \pi^n$.

Schließlich könnte es ja auch vorkommen, daß $\sigma > s$. d. h. $s - \sigma$ negativ ist. Um nun aber auch in solchen Fällen eine konstante Stärke einhalten zu können, wird man, wie dies bereits im Kapitel über Schattierungen und Ombrés beim I. Fall besprochen ist, an Stelle von s eine Größe $s + u$ einführen, so daß stets die Differenz $s + u - \sigma > 0$ ist; man schöpft nach jeder Arbeitseinheit ein Quantum u Flotte heraus und kann nun dafür $s + u - \sigma = v$ Ergänzungsflotte zugeben, welche man, wenn möglich, aus ökonomischen Gründen dadurch herstellt, daß man durch entsprechenden Zusatz von $(n_x - c_n)$ wirksamer Substanz pro Volumeinheit die Konzentration dieser herausgeschöpften Flotte auf die der Nachbesserung gebührende Höhe bringt; sobald $\sigma > s$, geht hierbei natürlich der Überschuß unbenutzt verloren. Man wird daher zu erwägen haben, ob man nicht rationeller arbeitet, wenn man durch stärkeres Entwässern oder Trocknen der Ware diesen Verlust vermeidet.

Wenn wir $s = \sigma$ annehmen, so ist für konstante Stärke

$$n_0 = c_0 \cdot \frac{V}{(V+s)} \cdot \frac{s+u}{u} \cdot \qquad (29)$$

Wir haben in dieser Gleichung zwei variable Größen, von denen wir eine wählen und die andere rechnen können: hat man für n_0 den zulässigen Maximalwert $n_{max.}$ gegeben, so findet man für u:

$$u = \frac{c_0 \,.\, V \,.\, s}{(n_{max.} - c_0)\, V + s \,.\, n_{max.}} \cdot \qquad (30)$$

Ein in der Praxis sehr häufig vorkommender Fall ist — speziell in der Türkischrotfärberei beim Ölen von geschleuderten Garnen auf der Passiermaschine — jener, wobei $\sigma = \frac{s}{2}$ ist. Man kann dieser Bedingung dadurch Genüge leisten, indem man einerseits die Garne so ausschleudert, daß sie pro 2 Pfd. Trockengewicht $^1/_2$ l Wasser enthalten und andererseits die Intensität des Abwindens oder Ausquetschens auf der Passiermaschine durch entsprechende Einstellung des Mechanismus oder der Belastung derartig reguliert, daß 2 Pfd. Garn beim Austritt aus der Maschine 1 l Brühe enthalten, was durch Wägungen unter Berücksichtigung der Dichte leicht zu kontrollieren ist. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$c_n = n_x \cdot \frac{\left(V + \frac{s}{2}\right)\frac{s}{2}}{V \,.\, s} + \left(\frac{V - \frac{s}{2}}{V + \frac{s}{2}}\right)^n \cdot \left(c_0 - n_x \cdot \frac{\left(V + \frac{s}{2}\right)\frac{s}{2}}{V \,.\, s}\right) =$$

$$= n_x \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{s}{4V}\right) + \left(\frac{2V - s}{2V + s}\right)^n \cdot \left(c_0 - \frac{n_x}{2} - n_x \cdot \frac{s}{4V}\right) \cdot \qquad (31)$$

Für $n = \infty$ ist lim. $c_n = n_x\left(\frac{1}{2} + \frac{s}{4V}\right)$ und für konstante Stärke, wo $c_n = c_0$:

$$n_0 = c_0 \cdot \frac{4V}{2V + s} \quad \text{oder} \quad c_0 = \frac{n_x}{2} + n_x \cdot \frac{s}{4V} \cdot \qquad (32)$$

Da das 2. Glied in letzterer Formel einen sehr kleinen Wert, $\frac{1}{60}$ bis $\frac{1}{100}$ repräsentiert, so ist annähernd $c_0 = \frac{n_0}{2}$ oder $n_0 = 2\,c_0$.

Nimmt man nun, wie es in der Praxis meist geschieht, $n_x = 2\,c_0$, so erhält man für c_n nach Gleichung (31):

$$c_n = c_0 + c_0 \cdot \frac{s}{2V}\left[1 - \left(\frac{2V - s}{2V + s}\right)^n\right].$$

Für $n = \infty$ verschwindet die Exponentialfunktion und es wird

$$\lim.\ c_n = c_0 + c_0 \cdot \frac{s}{2V},$$

d. h. die Konzentration wächst etwas; der Fehler ist $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{50}$, also ca. 2—3 % der Anfangsstärke.

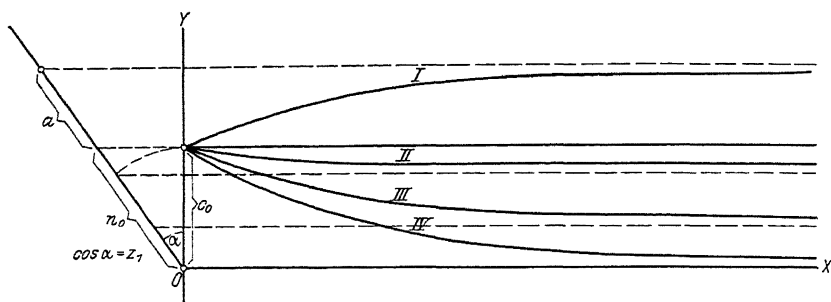
Für die graphische Darstellung ziehen wir durch O eine Linie unter dem $\sphericalangle\, \alpha$ zur Achse OY, so daß $\cos.\ \alpha = z_1$, und tragen von O aus n_x ein.

I. Konzentrationskurve für $n_x = n_0 + \alpha$,
II. " " $n_x = c_0$,
III. " " $n_x < c_0$,
IV. " " $n_x = 0$.

Fig. 58.

B. Bei gleichzeitiger oder vorhergehender Ergänzung.

Wir führen die Betrachtung in gleicher Weise durch, wie für trockene Ware unter I B.

Als Anfangszustand haben wir $N_0 = V.\,c_0$. Dazu kommt zunächst ein Volumen $(s - \sigma)$ Nachbesserung mit einem Substanzgehalt: $n_x\,(s - \sigma)$, so daß die Substanzmenge steigt auf $P_1 = N_0 + (s - \sigma)\,n_x$ im Volumen $V + s - \sigma$ und die Konzentration c_0 in c_0' übergeht:

$$c_0' = \frac{P_1}{V + s - \sigma} = c_0 \cdot \frac{V}{V + s - \sigma} + n_x \cdot \frac{s - \sigma}{V + s - \sigma}.$$

Nun bringt die erste Arbeitseinheits-Ware ein Quantum von σ Flüssigkeit mit, wodurch das Volumen auf $V + s$ wächst, während die Konzentration auf c_0'' sinkt:

$$c_0'' = \frac{P_1}{V + s} = c_0 \cdot \frac{V}{V + s} + n_x \cdot \frac{s - \sigma}{V + s}$$

Die Ware nimmt nun von dieser Lösung s Volumteile mit einem Substanzgehalte von $\Delta_1 = s \,.\, c_0''$ auf, so daß in der Standflotte übrig ist:

$$N_1 = P_1 - \Delta_1 = c_0 \,.\, V + n_x (s - \sigma) - s \,.\, c_0 \,.\, \frac{V}{V+s} - s \,.\, n_x \,.\, \frac{s - \sigma}{V+s}$$

im Volumen V und somit die Konzentration nach der 1. Operation

$$c_1 = \frac{N_1}{V} = c_0 \left(1 - \frac{s}{V+s}\right) + n_x \cdot \frac{s - \sigma}{V} \left(1 - \frac{s}{V+s}\right) =$$

$$= c_0 \cdot \frac{V}{V+s} + n_x \cdot \frac{(s - \sigma)}{V+s} = c_0''.$$

Wir setzen nun wieder das bereits bekannte Volumverhältnis $\frac{V}{V+s} = \psi$ und die konstante Größe $n_x \cdot \frac{s - \sigma}{V} \cdot \psi = n_x \cdot \frac{s - \sigma}{V+s} = K_5$ und erhalten dann für c_1 die Formel:

$$c_1 = c_0 \,.\, \psi + K_5 \,.$$

Wir haben wieder die analoge Entwicklung wie im Falle IB, nur mit einer anderen Konstanten K_4 und erhalten somit:

$$c_n = c_{n-1} \,.\, \psi + K_5$$

und durch Substitution und Summierung der Reihe:

$$c_n = c_0 \,.\, \psi^n + K_5 \cdot \frac{1 - \psi^n}{1 - \psi} = c_0 \,.\, \psi^n + n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s} (1 - \psi^n). \qquad (33)$$

Die von der $n$ten Arbeitseinheit Ware aufgenommene Substanzmenge ist $\Delta_n = s \,.\, c_n$, somit jederzeit bestimmbar. Die Formel (33) ist verhältnismäßig einfacher als (26) für nachträgliche Ergänzung, was leicht begreiflich ist, da sich $s - \sigma$ Nachbesserung mit σ Wasser aus der Ware auf s Nachbesserung mit einer Konzentration $n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s}$ ergänzen, so daß wir Formel (33) erhalten müssen, wenn wir in Gleichung (7) für das Imprägnieren trockener Ware (IB) anstatt n_x den reduzierten Wert $n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s}$ einsetzen, was auch der Fall ist.

Durch Auflösung der Gleichungen nach n_x und ψ^n erhalten wir ferner:

$$n_x = \frac{s \,.\, (c_n - c_0 \,.\, \psi^n)}{(s - \sigma)(1 - \psi^n)} \,. \qquad (34)$$

$$\psi^n = \frac{c_n - n_x \,.\, z}{c_0 - n_x \,.\, z}; \quad z = \frac{s - \sigma}{s}; \quad n = \frac{\log. (c_n - n_x \,.\, z) - \log. (c_0 - n_x \,.\, z)}{\log. \psi} \qquad (35)$$

Diskussion der Formeln:

Setzen wir $\sigma = 0$, so wird $z = 1$ und die Gleichungen werden mit den für Fall IB abgeleiteten identisch. Die Kurven entsprechen Fig. 58.

Für $n = \infty$ verschwindet ψ^n und es wird $\lim\limits_{n=\infty} c_n = n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s}$, wodurch die Asymptote der Kurve bestimmt ist, wenn wir in der Skizze α so wählen, daß $\cos \alpha = z = \frac{s - \sigma}{s}$. Damit die Stärke konstant bleibt, muß $c_n = c_0$ sein, also:

$$c_0 = n_0 \cdot z; \quad n_0 = \frac{c_0}{z} = \frac{c_0 \cdot s}{s - \sigma}. \tag{36}$$

Wenn nun ferner $\sigma = \frac{s}{2}$ wird, so ist allgemein

$$c_n = c_0 \cdot \psi^n + \frac{n_x}{2}(1 - \psi^n) = \frac{n_x}{2} + \left(c_0 - \frac{n_x}{2}\right)\psi^n \tag{37}$$

und für konstante Stärke genau

$$c_n = c_0 = \frac{n_0}{2}; \quad n_0 = 2\,c_0. \tag{38}$$

Für Nachbesserung mit reinem Wasser wird $n_x = 0$ und wir erhalten

$$c_n = c_0 \cdot \psi^n; \quad \lim_{n=\infty} c_n = 0,$$

$$n = \frac{\log. c_n - \log. c_0}{\log. \psi}$$

genau so wie bei Fall I B, da es gleichgültig ist, ob das Wasser als solches für sich zugesetzt oder von der Ware mitgebracht wird.

Zu denselben Resultaten gelangen wir, wenn $s = \sigma$, d. h. wenn man nichts zubessern kann; n_x müßte in diesem Falle ∞ sein.

Wenn $(s - \sigma) \overline{\lessgtr} 0$ oder wenn man n_x nicht so groß machen kann, wie es die Rechnung verlangt, wird man in der bei II A ausführlich besprochenen Weise $s + u - \sigma$ anstatt $s - \sigma$ setzen.

Für $s = \sigma$ erhalten wir z. B.:

$$c_n = n_x \cdot \frac{u}{s+u} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{u}{s+u}\right) \cdot \left(\frac{V}{V+s+u}\right)^n. \tag{39}$$

$$n_x = \frac{(s+u)\,c_n - c_0\left(\frac{V}{V+s+u}\right)^n}{u\left[1 - \left(\frac{V}{V+s+u}\right)^n\right]}. \tag{40}$$

$$\left(\frac{V}{V+s+u}\right)^n = \frac{(s+u)\,c_n - u \cdot n_x}{(s+u)\,c_0 - u \cdot n_x};$$
$$n = \frac{\log. [(s+u)\,c_n - u \cdot n_x] - \log. [(s+u)\,c_0 - u \cdot n_x]}{\log. V - \log. (V+s+u)}. \tag{41}$$

Man kann aus diesen Formeln bei einem gewählten Wert von u nach Bedarf c_n, n_x oder n rechnen; zur Bestimmung von u, wenn die anderen Werte gegeben sind, eignen sich dieselben weniger, da man selbst für $n = 1$ sehr umfangreiche Gleichungen erhält. Beschränkt man sich aber auf die Einhaltung einer konstanten Stärke, so ist

$$c_0 = n_{max.} \cdot \frac{u}{s+u}$$

und daraus entweder $n_{max.} = c_0 \cdot \frac{s+u}{u}$ oder $u = s \cdot \frac{c_0}{n_{max.} - c_0}$. (42)

C. Bei kontinuierlicher Arbeit und stetig zufliefsender Ergänzung.

Für die Untersuchung dieses Falles schlagen wir wieder den Weg ein, die Arbeitseinheit von A auf $\frac{A}{m}$ zu reduzieren und schließlich zu

dA zu machen; da wir bei II B einfacher gebaute Formeln haben wie bei II A, so gehen wir von II B aus.

Der Wert des Koeffizienten $\frac{s-\sigma}{s} = z$ wird nicht verändert, wenn wir s und σ durch $\frac{s}{m}$ und $\frac{\sigma}{m}$ ersetzen, ist also konstant:

$$c_m = n_x \,.\, z + (c_0 - n_x \,.\, z)\left(\frac{V}{V+\frac{s}{m}}\right)^m.$$

$$c_{m+1} = c_m \cdot \left(\frac{V}{V+\frac{s}{m}}\right) + n^x \cdot \frac{\frac{s}{m} - \frac{\sigma}{m}}{V+\frac{s}{m}}.$$

Daraus erhalten wir für eine unendlich kleine Menge dA:

$$c_m + d\,c_m = c_m \cdot \frac{V}{V+ds} + n_x \cdot \frac{ds - d\sigma}{V+ds}; \quad ds - d\sigma = z\,.\,ds:$$

$$c_m + d\,c_m = c_m \cdot \frac{V}{V+ds} + n_x \cdot \frac{z\,.\,ds}{V+ds}$$

und nach Beseitigung des Nenners:

$$c_m \,.\, V + c_m \,.\, ds + V \,.\, dc_m + dc_m \,.\, ds = c_m \,.\, V + n_x \,.\, z \,.\, ds.$$

$$dc_m \,.\, (V+ds) = ds \,.\, (n_x \,.\, z - c_m).$$

$$\frac{-dc_m}{n_x \,.\, z - c_m} = \frac{-ds}{V+ds} \tag{43}$$

als die Differenzialgleichung, welche wir nun zu integrieren haben.

Die Formel unterscheidet sich von der bei I C als (11a) abgeleiteten Differenzialgleichung nur dadurch, daß wir anstatt des Wertes n_x nun $z \,.\, n_x$ haben, beides konstante Größen.

Die Integration $\int\limits_{m=0}^{m=m} \frac{-dc_m}{n_x \,.\, z - c_m} = \int\limits_{s=0}^{s=s} \frac{-ds}{V+ds} = \int\limits_{s=0}^{s=s} \frac{-ds}{V}$ ergibt:

$$\log.\text{nat.}\,(n_x \,.\, z - c_m) - \log.\text{nat.}\,(n_x \,.\, z - c_0) = -\frac{s}{V} \text{ und}$$

$$\frac{n_x \,.\, z - c_m}{n_x \,.\, z - c_0} = e^{-\frac{s}{V}}, \tag{44}$$

wobei nach der Annahme, daß wir von $s = 0$ bis $s = s$ integriert haben, c_m unser c_1 ist.

Wir erhalten also daraus:

$$c_1 = c_0 \cdot e^{-\frac{s}{V}} + z \,.\, n_x \,.\left(1 - e^{-\frac{s}{V}}\right)$$

und können daraus in gleicher Weise den Wert für c_n:

$$c_n = z \,.\, n_x + (c_0 - z \,.\, n_x)\, e^{-\frac{n \,.\, s}{V}}$$

ableiten oder denselben auch unmittelbar erhalten, wenn wir von $m = 0$ bis $m = n$ integrieren und s von 0 bis $n \,.\, s$ wachsen lassen, wie dies bei I C erörtert ist.

$$c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s}\right) e^{-n\frac{s}{V}}, \tag{45}$$

welche Formel sich von der bei Fall IC erhaltenen nur dadurch unterscheidet, daß anstatt n_x nun $\frac{s-\sigma}{s} \cdot n_x$ auftritt; für $\sigma = 0$ ist $z = 1$ und beide Formeln identisch.

$$n_x = \frac{s}{(s-\sigma)} \cdot \frac{c_n - c_0 \cdot e^{-n\frac{s}{V}}}{1 - e^{-n\frac{s}{V}}} = \frac{s}{(s-\sigma)} \cdot \frac{(c_n \cdot e^{\frac{n.s}{V}} - c_0)}{(e^{\frac{n.s}{V}} - 1)}. \tag{46}$$

$$e^{\frac{n.s}{V}} = \frac{c_0 - n_x . z}{c_n - n_x . z} = \frac{n_x . z - c_0}{n_x . z - c_n}; \text{ wobei } z = \frac{s-\sigma}{s};$$

$$n = \frac{V}{s} \cdot \frac{\log. (n_x . z - c_0) - \log. (n_x . z - c_n)}{\log. e}. \tag{47}$$

Diskussion der Formeln:

Für $n = \infty$ ist $\lim. c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s}$ und, wenn konstante Stärke herrschen soll, also $c_n = c_0$, so ist $n_0 = c_0 \cdot \frac{s}{s-\sigma}$; (48)

wenn z. B. $\sigma = \frac{s}{2}$, so ist auch hier genau $n_0 = 2\,c_0$.

Die Kurven entsprechen wieder dem Bilde Fig. 58.

Für den speziellen Wert $n = \frac{V}{s}$, wobei $n . s = V$, d. h. die verbrauchte Nachbesserung gleich ist mit dem Volumen der Standflotte, wird

$$c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} + \frac{c_0 . s - n_x (s-\sigma)}{s . e},$$

und wenn wir nun $n_x = 0$ machen, so ist $c_n = \frac{c_0}{e}$ genau so wie bei IC. Setzen wir $n_x = c_0$, so wird

$$c_n = c_0 \cdot \frac{s-\sigma}{s} + \frac{c_0}{e^{\frac{n.s}{V}}} - \frac{s-\sigma}{s} \cdot \frac{c_0}{e^{\frac{n.s}{V}}} = c_0 \left[\frac{s-\sigma}{s} + \frac{\sigma}{s . e^{\frac{n.s}{V}}}\right].$$

Für $n = \infty$ wird $\lim. c_n = c_0 \cdot \frac{s-\sigma}{s}$.

Für $\sigma = \frac{s}{2}$ wird allgemein

$$c_n = \frac{n_x}{2} + \frac{2\,c_0 - n_x}{2 e^{\frac{n.s}{V}}},$$

und wenn $n_x = 2\,c_0$, so verschwindet das 2. Glied; $2\,c_n = n_x$, d. h. $c_n = c_0$ wird konstant.

Für $n_x = 0$ oder $s = \sigma$ erhalten wir:

$$c_n = \frac{c_0}{2 e^{\frac{n.s}{V}}} \text{ und } \lim_{n=\infty} c_n = 0.$$

Um aber auch bei $s = \sigma$ arbeiten zu können, vergrößern wir wieder s um einen entsprechenden Wert u; die Formeln nehmen dann folgende Gestalt an:

$$c_n = n_x \cdot \frac{u}{s+u} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{u}{s+u}\right) e^{-\frac{n(s+u)}{V}}. \qquad (49)$$

$$n_x = \frac{s+u}{u} \cdot \frac{c_n \cdot e^{\frac{n(s+u)}{V}} - c_0}{e^{\frac{n(s+u)}{V}} - 1}. \qquad (50)$$

$$n = \frac{V}{(s+u)} \cdot \frac{\left[\log.\left(n_x \cdot \frac{u}{s+u} - c_0\right) - \log.\left(n_x \cdot \frac{u}{s+u} - c_n\right)\right]}{\log. e}. \qquad (51)$$

Zur Auflösung nach u sind die Gleichungen nicht geeignet, da es sowohl im Zähler und Nenner der Brüche als auch im Exponenten auftritt.

Für konstante Stärke $c_n = c_0$ ist jedoch

$$n_{max.} = \frac{s+u}{u} \cdot c_0 \text{ oder } u = s \cdot \frac{c_0}{n_{max.} - c_0}. \qquad (52)$$

Um mit der herausgenommenen Flüssigkeitsmenge u wieder nachbessern zu können, muß man ihre Konzentration um $n_{max.} - c_0$ erhöhen; diese Differenz ist gleich dem Quotienten $\frac{c_0 \cdot s}{u}$, z. B. $u = s$, $n_x = 2\,c_0$; d. h. man muß die Konzentration von u auf doppelte Anfangsstärke bringen.

Resumé über den II. Fall.

Wir können auch hier die 3 Formeln noch ähnlicher gestalten:

IIA: $$c_n = n_x \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V \cdot s} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V \cdot s}\right) \cdot \left(\frac{V+\sigma}{V-s+\sigma}\right)^{-n}.$$

IIB: $$c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s}\right) \cdot \left(\frac{V+s}{V}\right)^{-n}.$$

IIIC: $$c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s}\right) \cdot \left(e^{\frac{s}{V}}\right)^{-n}.$$

Für konstante Stärke erhalten wir bei B und C den Wert $n_0 = c_0 \cdot \frac{s}{s-\sigma}$, während bei A noch ein Faktor auftritt:

$$n_0 = c_0 \cdot \frac{s}{(s-\sigma)} \cdot \frac{V}{(V+\sigma)}.$$

Da dieser zweite Faktor kleiner als 1 ist, würde es scheinen als ob man nach A für gleiche Leistung weniger Substanz braucht; dies ist aber nicht der Fall, da bei A die von der Ware aufgenommene Lösung im Verhältnis $\frac{V}{V+\sigma}$ schwächer ist; um in dieser Beziehung gleiche Werte für Δ_n zu erhalten, müßte bei A die Anfangskonzentration auf $c_0 \cdot \frac{V+\sigma}{V}$ erhöht werden. Auch hier ist wieder der Einfluß der nachträglichen Ergänzung $\left(\frac{V+\sigma}{V}\right)$ mal größer als bei vorherigem oder stetigem Zufluß.

Herstellung von Schattierungen und Ombrés.

Unter Berücksichtigung der bereits bei Besprechung der Herstellung dieser Artikel mit trockener Ware gegebenen Erläuterungen können wir dieses Problem hier kürzer fassen. Wir erhalten für beschleunigte Erschöpfung:

$$\text{II A:}\quad n_x = 0 = \frac{c_n - c_0 . (\pi')^n}{1 - (\pi')^n} \cdot \frac{V . (s + u_4)}{(V + \sigma) . (s + u_4 - \sigma)}; \quad \pi' = \frac{V - (s + u_4 - \sigma)}{V + \sigma} \tag{53}$$

$$\text{II B:}\quad n_x = 0 = \frac{c_n - c_0 . (\psi')^n}{1 - (\psi')^n} \cdot \frac{(s + u_5)}{s + u_5 - \sigma}; \quad \psi' = \frac{V}{V + s + u_5}. \tag{54}$$

$$\text{III C:}\quad n_x = 0 = \frac{c_n . (\varepsilon')^n - c_0}{(\varepsilon')^n - 1} \cdot \frac{(s + u_6)}{u_6}; \quad \varepsilon' = e^{\frac{s + u_6}{V}}. \tag{55}$$

Die Gleichungen sind zur direkten Auflösung nach u nicht geeignet; da die Nenner nicht unendlich sind, müssen die Zähler Null sein und man kann dann für einen gewählten Wert u das entsprechende c_n rechnen.

In gleicher Weise muß man vorgehen, wenn man mit steigender Konzentration arbeiten soll oder die Rechnung für n_x einen Wert ergibt, der über die Löslichkeitsgrenze hinausgeht; endlich auch dann, wenn $\sigma > s$ sein sollte. Die allgemeinen Formeln sind dann: $s + u - \sigma > 0$.

II A: Setzt man $\frac{(V + \sigma)(s + u_, - \sigma)}{V(s + u_,)} = z_,$ und $\frac{V - (s + u_, - \sigma)}{V + \sigma} = \pi''$,

so wird:

$$c_n = c_0 (\pi'')^n + n_x . z_, - n_x . z_, (\pi'')^n \tag{56}$$

oder

$$n_x = \frac{c_n - c_0 (\pi'')^n}{z_, [1 - (\pi'')^n]}. \tag{57}$$

II B: $\frac{s + u_{,,} - \sigma}{s + u_{,,}} = z_{,,}$ und $\frac{V}{V + s + u_{,,}} = \psi''$;

$$c_n = n_x . z_{,,} + (c_0 - n_x . z_{,,}) (\psi'')^n. \tag{58}$$

$$n_x = \frac{c_n - c_0 (\psi'')^n}{z_{,,} [1 - (\psi'')^n]}. \tag{59}$$

II C: $\frac{s + u_{,,,} - \sigma}{s + u_{,,,}} = z_{,,,}$;

$$c^n = n_x . z_{,,,} + (c_0 - n_x . z_{,,,})\, e^{-\frac{n(s + u_{,,,})}{V}}. \tag{60}$$

$$n_x = \frac{(s + u_{,,,})}{(s + u_{,,,} - \sigma)} \cdot \frac{c_n . e^{\frac{n(s + u_{,,,})}{V}} - c_0}{e^{\frac{n(s + u_{,,,})}{V}} - 1}. \tag{61}$$

Handelt es sich um konstante Stärken, so wird man die zweiten Formeln benutzen und für $n = \infty$ das n_x rechnen; für Schattierungen wird man einen Wert für u wählen und n_x rechnen, so daß man ein bestimmtes c_n erreicht.

Hiermit können wir die Betrachtung der Imprägnierungs-Vorgänge abschließen und uns jenen Operationen zuwenden, bei denen sich außer der Imprägnierung ein chemischer Prozeß abspielt.

III. Entwickeln trockener Ware.

Hierbei kommt außer den bereits bekannten Größen noch eine neue, λ, in Betracht, welche angibt, wieviel wirksame Substanz von der Arbeitseinheit A der behandelten Ware dem Bade auf dem Wege einer nach stächiometrischen Gesetzen verlaufenden Reaktion entzogen wird und demnach während der Manipulation aus der Lösung verschwindet. λ ist daher als eine von der jeweiligen Konzentration der Lösung unabhängige, konstante Größe anzusehen, solange der Gesamtgehalt der Standflotte $N = N \,.\, c$ nicht kleiner als λ wird.

Da aber in der Praxis ein absolut vollständiges Ausquetschen, Absaugen oder Ausschleudern der Flüssigkeit aus der Ware nicht ausführbar ist, wird dem Bade auch noch eine bestimmte Flüssigkeitsmenge s entzogen, deren Gehalt an wirksamer Substanz selten durch ein folgendes Trocknen oder Dämpfen fixiert und ausgenutzt wird, sondern meist bei einem vorgenommenen Waschen verloren geht. Die erhaltenen Formeln werden uns daher auch Aufschlüsse geben, unter welchen Bedingungen man am rationellsten arbeitet, da ja für die Kalkulation das gesamte in Form von Nachbesserung verbrauchte Material in Betracht kommt und die Aufgabe zu lösen ist, mit möglichst wenig Substanzverlust zu arbeiten.

A. Mit nachträglicher Ergänzung.

Wir haben wieder einen Anfangszustand

$$N_0 = V \,.\, c_0.$$

Die erste Arbeitseinheit bindet nun λ, wodurch die Substanzmenge auf $P_0 = N_0 - \lambda$ im Volumen V sinkt; die Konzentration beträgt nur mehr $c_0' = \frac{P_0}{V} = c_0 - \frac{\lambda}{V}$; von dieser geschwächten Lösung entzieht die Ware nun s Volumteile mit einem Gehalte $s \,.\, c_0' = s \cdot \frac{N_0 - \lambda}{V}$, so daß der Gesamtverlust an Substanz Δ_1 betragen wird

$$\Delta_1 = \lambda + s \,.\, c_0' = \lambda + s \,.\, c_0 - \lambda \cdot \frac{s}{V} = c_0 \,.\, s + \lambda \cdot \left(1 - \frac{s}{V}\right).$$

Da nun $1 - \frac{s}{V} = \frac{V - s}{V} = \varphi$ eine Konstante, die wir bereits im Falle I A hatten, so kann man schreiben $\Delta_1 = c_0 \,.\, s + \lambda \varphi$. Der Rest an Substanz im Bade ist $R_1 = N_0 - \Delta_1 = c_0 \,.\, V - c_0 \,.\, s - \lambda \varphi$ im Volumen $V - s$; dazu kommt nun die Nachbesserung mit einem Volumen s und einer Substanzmenge $\eta = n_x \,.\, s$, wodurch der Gehalt

$$N_1 = R_1 + \eta = c_0 \,.\, V - c_0 \,.\, s - \lambda \varphi + n_x \,.\, s$$

im Volumen V wird;

$$c_1 = \frac{N_1}{V} = c_0 \cdot \left(1 - \frac{s}{V}\right) + \frac{n_x \,.\, s - \lambda \varphi}{V} = c_0 \cdot \varphi + C_1,$$

indem man $\frac{n_x \,.\, s - \lambda \varphi}{V} = C_1$ als Konstante setzt.

Dann ist $N_1 = c_1 . V$ zugleich der Anfangszustand für die 2. Operation und man findet in gleicher Weise:

$$c_2 = c_1 \cdot \varphi + C_1,$$
$$c_3 = c_2 \cdot \varphi + C_1,$$
$$c_n = c_{n-1} \cdot \varphi + C_1,$$

d. h. wir haben eine analoge Reihe wie bei IA, nur eine andere Konstante, welche außer n_x die Größe λ enthält. Durch Substitution und Summierung gelangt man endlich zum Ausdrucke:

$$c_n = c_0 \cdot \varphi^n + \frac{(n_x . s - \lambda\varphi)}{V} \cdot \frac{(1-\varphi^n)}{\frac{s}{V}} = c_0 \cdot \varphi^n + \frac{1}{s} \cdot (n_x . s - \lambda\varphi) . (1 - \varphi^n). \quad (62)$$

Die Formel läßt sich auch schreiben:

$$c_n = n_x - \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s} + \left(c_0 - n_x + \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s}\right)\left(\frac{V-s}{V}\right)^n;$$
$$n_x = \frac{c_n + \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s} - \left(c_0 + \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s}\right)\left(\frac{V-s}{V}\right)^n}{1 - \left(\frac{V-s}{V}\right)^n}. \quad (63)$$

$$\varphi^n = \frac{c_n . s - n_x . s + \lambda . \varphi}{c_0 . s - n_x . s + \lambda . \varphi};$$
$$n = \frac{\log.(c_n . s - n_x . s + \lambda . \varphi) - \log.(c_0 . s - n_x . s + \lambda . \varphi)}{\log. \varphi}. \quad (64)$$

Diskussion der Formeln:

Setzen wir $\lambda = 0$, so werden die Formeln identisch mit jenen für Fall IA.

Für $n = \infty$ ist lim. $c_n = n_x - \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s}$; soll nun $c_n = c_0$ konstant sein, so muß

$$n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{V} = c_0 + \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s}. \quad (65)$$

Diese einfache Formel ist für die praktische Anwendung der Entwicklungsfarben von grundlegender Wichtigkeit, weshalb wir dieselbe noch speziell zu untersuchen haben.

Setzen wir $n_x = n_0 + a$, so wird auch lim. $c_n = c_0 + a$ betragen, d. h. die Konzentration steigt asymptotisch um so viel, als die Nachbesserung zu stark ist (siehe Fig. 59).

Ist $n_x = n_0 - a$, so wird die Konzentration demgemäß allmählich auf $c_0 - a$ sinken. Es sind nun 3 Fälle möglich: $n_x \gtreqless \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s}$.

a) $n_x > \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s}$: die Differenz ist positiv, die Asymptote der Kurve liegt über der Abszissenachse. Nun ist aber zu berücksichtigen, daß der kleinste Wert, welchen c_n annehmen kann, stets $\frac{n_x . s}{V}$ sein wird, da selbst, wenn die Ware die gesamte vorhandene Substanzmenge entzogen

hat, die folgende Nachbesserung wieder $n_x . s$ zuführt, wodurch nach Verdünnung auf das Volumen V eine Konzentration $\frac{n_x . s}{V}$ resultiert. (Nur wenn $n_x = 0$, wird c_n auch bis 0 sinken.)

Setzen wir diesen Wert für lim. c_n ein, so wird $n_x \cdot \frac{s}{V} = n_x - \lambda \cdot \frac{V - s}{V . s}$ und daraus $n_x = \frac{\lambda}{s}$; wenn wir nun diesen Wert einführen, so ist lim. $c_n = \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{s} + \frac{\lambda}{V} = \frac{\lambda}{V}$, d. h. es gelangt mit jeder Nachbesserung $n_x . s$ gerade nur das Quantum λ ins Bad, welches die folgende Arbeitseinheit bindet, wobei die Konzentration asymptotisch von c_0 bis auf $\frac{\lambda}{V}$ sinkt. Vom experimentellen und praktischen Standpunkte haben wir also bereits vollständige Erschöpfung des Bades; wir können z. B. berechnen, wann c_n einen etwas über $\frac{\lambda}{V}$ liegenden Wert, z. B. $\frac{\lambda}{V - s}$ erreicht hat:

$$\varphi^n = \frac{s \cdot \frac{\lambda}{V - s} - s \cdot \frac{\lambda}{s} + \lambda \cdot \frac{V - s}{V}}{c_0 . s - \frac{\lambda}{s} \cdot s + \lambda \cdot \frac{V - s}{V}} = \frac{\lambda . s}{(V - s) . (c_0 . V - \lambda)} = \left(\frac{\lambda}{c_0 . V - \lambda}\right) \left(\frac{s}{V - s}\right).$$

Solange nicht entweder $V = s$ oder $c_0 . V - \lambda = 0$, d. h. $N_0 = \lambda$ ist, wird der Nenner nicht Null und somit hat der Bruch einen endlichen positiven Wert; n gibt den Schnittpunkt der Kurve mit einer im Abstande $\frac{\lambda}{V - s}$ gezogenen Parallelen (siehe Fig. 59).

Wird nun $n_x < \frac{\lambda}{s}$, so sinkt die Kurve noch tiefer.

Ist $n_x = \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{V} = \lambda \cdot \frac{V - s}{V . s}$, so wird theoretisch $\lim_{n = \infty} c_n = 0$, d. h. die Kurve hat die Abszissenachse zur Asymptote.

Wird endlich $n_x < \lambda \cdot \frac{V - s}{V . s}$, so resultiert eine Asymptote auf der negativen Seite. Wir haben nun zu unterscheiden zwischen dem Verlauf der Kurven als geometrische Darstellung einer mathematischen Funktion und als Diagramm der Versuchsdaten, und zu beachten, daß c_n nicht unter $\frac{n_x}{V}$ sinken kann, indem von dem Schnittpunkt der Kurve mit einer im Abstande $\frac{n_x}{V}$ gezogenen Parallelen zur OX-Achse an nicht mehr die sich weiter senkende Kurve, sondern diese Parallele als Diagramm zu gelten hat. Als Erschöpfungspunkt kann der Schnittpunkt der Kurve mit der $\frac{\lambda}{V}$ Asymptote gelten, da von dort an überhaupt in der ganzen Flotte weniger als λ-Substanz vorhanden ist, welche somit höchstens noch für die Entwicklung einer Arbeitseinheit reicht. Setzen wir schließlich $n_x = 0$, so wird $\lim_{n = \infty} c_n = -\lambda \cdot \frac{V - s}{V . s}$, wobei gleichfalls nur das Stück bis zum Schnitt mit der $\frac{\lambda}{V}$ Asymptote für den Versuch gilt.

Um in diesen Fällen den Erschöpfungspunkt zu finden, setzen wir in die Formel (64) für c_n den Wert $\frac{\lambda}{V}$ ein:

$$\varphi^n = \frac{\frac{\lambda}{V} \cdot s - n_x . s + \lambda \cdot \frac{V-s}{V}}{c_0 . s - n_x . s + \lambda \varphi} = \frac{\lambda - n_x . s}{\lambda \varphi + s . (c_0 - n_x)} . \tag{66}$$

Wie ersichtlich, erhalten wir für φ^n endliche positive Werte: Im Zähler steht die Differenz $\lambda - n_x . s$, d. h. zwischen jedesmaliger Bindung und Ergänzung; ist $n_x = \frac{\lambda}{s}$, so haben wir Erschöpfung im Unendlichen mit der Asymptote $\frac{\lambda}{V}$, wie bereits erwähnt; nur wenn $n_x < \frac{\lambda}{s}$ oder $n_x . s < \lambda$ wird, erhalten wir einen „Erschöpfungspunkt"; der Zähler ist demnach, ganz unabhängig von c_0, für alle Werte von n_x, bei denen $n_x . s < \lambda$ stets positiv. Damit der Bruch einen endlichen positiven Wert hat, darf der Nenner, welcher nie ∞ werden kann, weder Null noch negativ sein; da derselbe nun eine Differenz vorstellt, untersuchen wir zunächst den Fall, wann er Null sein kann:

$$\lambda \varphi + s . c_0 - s . n_x = 0, \text{ wenn } n_x = c_0 + \lambda \cdot \frac{\varphi}{s} = n_0,$$

also nur bei konstanter Stärke; dann ist aber eine Erschöpfung ausgeschlossen. Für den Grenzwert $n_x = \frac{\lambda}{s}$ erhält der Nenner die Form:

$$\lambda - \lambda \cdot \frac{s}{V} + s . c_0 - s \cdot \frac{\lambda}{s} = s \cdot c_0 - s \cdot \frac{\lambda}{V} = s \cdot \left(c_0 - \frac{\lambda}{V}\right).$$

Diese Differenz würde nur dann $= 0$, wenn $c_0 . V = N_0 = \lambda$; normal wird also stets und unter allen Umständen $c_0 > \frac{\lambda}{V}$ sein, somit ist für $n_x = \frac{\lambda}{s}$ der Nenner positiv. Ist $n_x < c_0$, so bedarf es keiner weiteren Untersuchung, um dies zu bestätigen.

Ist $n_x = c_0$, so erhalten wir:

$$\varphi^n = \frac{\lambda - c_0 . s}{\lambda . \varphi + s . c_0 - s . c_0} = \frac{\lambda - c_0 . s}{\lambda . \varphi}; \text{ daraus ergibt sich } n \text{ logarithmisch.}$$

Sollte $\lambda = c_0 . s$ sein, so wäre $n_x = c_0 = \frac{\lambda}{s}$, was wir als Grenzfall bereits behandelt haben; wäre $c_0 . s > \lambda$, dann auch $n_x > \frac{\lambda}{s}$, wobei natürlich keine Erschöpfung stattfinden kann. Solange jedoch $c_0 < \frac{\lambda}{s}$ ist, wird bei $n_x = c_0$ ein Erschöpfungspunkt auftreten. Ist $n_x > c_0$, aber immer noch $n_x < \frac{\lambda}{s}$, so schreiben wir den Nenner in der Form $\lambda . \varphi - (n_x - c_0) . s$; damit er Null werden kann, müßte wieder $n_x = n_0$ sein, d. h. bei konstanter Stärke, wie oben bereits erwähnt; negativ könnte er nur bei $n_x > n_0$ sein. Setzen wir z. B. $c_0 = \frac{\lambda}{s}$ und $n_x = \varphi \cdot \frac{\lambda}{s}$, so wird

$$\varphi^n = \frac{\lambda - \lambda . \varphi}{\lambda . \varphi + \lambda - \lambda . \varphi} = \frac{\lambda . (1 - \varphi)}{\lambda} = \frac{s}{V} \quad \text{und} \quad n = \frac{\log . s - \log . V}{\log . \varphi}.$$

Oder für $n_x = \lambda$, $c_0 = \frac{\lambda}{s}$:

$$\varphi^n = \frac{\lambda - \lambda . s}{\lambda . \varphi + \lambda - s . \lambda} = \frac{1 - s}{1 - \frac{s}{V} + 1 - s} = \frac{1 - s}{2 - s - \frac{s}{V}};$$

Ist $n_x = \lambda$ und $c_0 = \lambda$, so wird $\varphi^n = \frac{\lambda - \lambda . s}{\lambda . \varphi + s . \lambda - s . \lambda} = \frac{1 - s}{\left(1 - \frac{s}{V}\right)}$.

Im letzteren Falle können wir auch schreiben: $\varphi^{n+1} = 1 - s$; wenn $s = 1$, wäre $\varphi^{n+1} = 0$, $n = \infty$, dann ist aber $n_x . 1 = \lambda$, d. h. $n_x = \frac{\lambda}{s}$.

Wird $s > 1$, so ist φ^{n+1} negativ, dann wäre aber auch $n_x . s > \lambda$, daher existiert kein Erschöpfungspunkt.

Ist endlich $n_x = 0$, so wird $\varphi^n = \frac{\lambda}{\lambda . \varphi + c_0 . s}$; $\lim\limits_{n=\infty} c_n = -\lambda \cdot \frac{V - s}{V . s}$.

Wir sehen somit, daß in allen Fällen, wo $n_x < \frac{\lambda}{s}$ ist, ein endlicher Erschöpfungspunkt auftritt, von dem an, wenn man den Versuch weiter fortsetzt, unbedingt verdorbene Ware produziert würde.

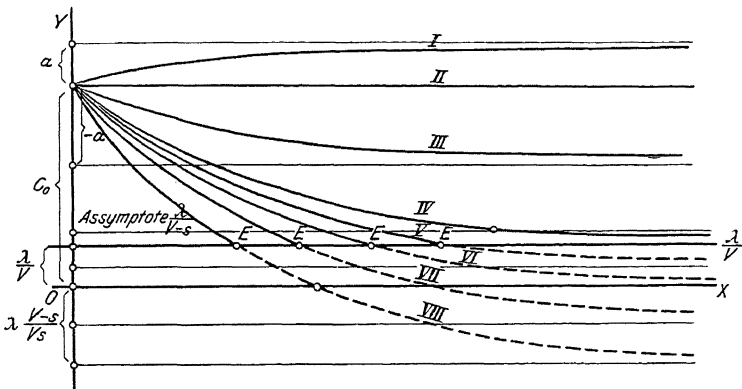
Die Kurven ergeben etwa folgendes Bild:

I. Steigende Konzentration $n_x = n_0 + a$,
II. Konstante Stärke $n_x = n_0$,
III. Sinkende Konzentration $n_x = n_0 - a$,
IV. Allmähliche Erschöpfung $n_x . s = \lambda$,
V. Kurve für n_x zwischen $\frac{\lambda}{s}$ und $\frac{\lambda . \varphi}{s}$,
VI. " " $n_x = \lambda \frac{V - s}{V . s}$,
VII. " " n_x zwischen $\lambda \frac{V - s}{V . s}$ und 0,
VIII. Nachbesserung mit Wasser $n_x = 0$.

Fig. 59.

Würden wir als Erschöpfungspunkt nicht jenen wählen, wo $c_n = \frac{\lambda}{V}$, also noch die theoretisch für eine Arbeitseinheit erforderliche Substanzmenge vorhanden ist, sondern jenen, wo $c_n = \frac{n_x . s}{V}$, was nach Behandlung

dieser letzten Arbeitseinheit der Fall wäre, so müssen wir für n' einen Wert erhalten, der um 1 größer ist als das früher gefundene n:

$$\varphi^{n'} = \frac{n_x \cdot \frac{s}{V} \cdot s - n_x . s + \lambda \cdot \frac{V-s}{V}}{c_0 . s - n_x . s + \lambda \cdot \frac{V-s}{V}} = \frac{\lambda \cdot \frac{V-s}{s} - n_x . s \cdot \left(1 - \frac{s}{V}\right)}{c_0 . s - n_x . s + \lambda . \varphi};$$

$$\varphi^{n'} = \frac{(\lambda - n_x . s) . \varphi}{\lambda . \varphi + s . (c_0 - n_x)} .$$

Da im Zähler der Faktor φ erscheint, läßt sich kürzen und wird:

$$\varphi^{n'-1} = \frac{\lambda - n_x . s}{\lambda . \varphi + s . (c_0 - n_x)} = \varphi^n; \text{ somit } n' = n + 1.$$

Da wir aber im ersten Falle eine von n_x unabhängige, für den Versuch also konstante Lage der Asymptote haben, ist es zweckmäßiger, die Schnittpunkte der Kurven mit dieser als Erschöpfungspunkte zu benutzen.

Spezielle Diskussion der Formel (65): $n_0 = c_0 + \lambda \cdot \frac{\varphi}{s}$.

Wir können in der Formel für konstante Stärke

$$n_0 = c_0 + \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s} = \frac{N_0}{V} + \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s}$$

die erforderliche Konzentration der Nachbesserung n_0 bezw. das für den Verbrauch und die Kalkulation maßgebende Produkt $n_0 . s$ als Funktion jeder der darin enthaltenen Größen darstellen, um den Einfluß der einzelnen Faktoren kennen zu lernen:

$$n_0 . s = c_0 . s + \lambda \cdot \frac{V-s}{V} = \frac{N_0}{V} \cdot s + \lambda \cdot \frac{V-s}{V} .$$

a) n_0 ist eine lineare Funktion von λ; für $\lambda = 0$ ist $n_0 = c_0$; das Diagramm ist eine Gerade, deren Richtungswinkel α durch $tg. \alpha = \frac{V-s}{V.s}$ bestimmt ist und die bei Änderungen von c_0 eine Parallel-Verschiebung erfährt.

b) n_0 ist ebenfalls eine lineare Funktion von c_0. Für $c_0 = 0$ wäre $n_0 = \lambda \cdot \frac{V-s}{V.s}$, doch ist der kleinste Wert, den c_0 praktisch haben kann, $\frac{\lambda}{V}$; das Diagramm ist eine Gerade mit dem Richtungswinkel 45°. Der Materialverbrauch wird somit um so größer, je höher man c_0 nimmt, und umgekehrt; die Minimalmengen wären $c_0 = \frac{\lambda}{V}$ und $n_0 = \frac{\lambda}{s}$.

Dies wäre der ideale Fall einer vollständigen Ausnützung der Substanz, indem dann $n_0 . s = \lambda$, d. h. gerade nur so viel nachzubessern wäre, als durch Bindung verbraucht wird; $c_0' = c_0 - \frac{\lambda}{V} = 0$; $s . c_0' = 0$, d. h. die Ware nimmt s Teile einer gänzlich erschöpften, also wertlosen, Flüssigkeit mit, worauf man mit der Nachbesserung wieder das für die nächste Einheit Ware nötige Quantum zusetzt.

In der Praxis kann man allerdings diesem Ideale nicht vollständig folgen, da einerseits in der Färberei etc. die Anzahl der Reaktionen, welche noch in so großer Verdünnung rasch genug, sicher und vollständig verlaufen, eine sehr geringe ist (z. B. die Bindung von Kupfer durch Melanogenblau oder von gelöstem Alizarin durch Eisen- oder Kalkbeizen) und andererseits gerade in diesen Fällen der kleinste Fehler durch ungenaues Messen oder Verlust durch Verspritzen bewirken könnte, daß Teile der Ware keine Substanz mehr im Bade finden und fleckige, unegale und unbrauchbare Färbungen entstehen.

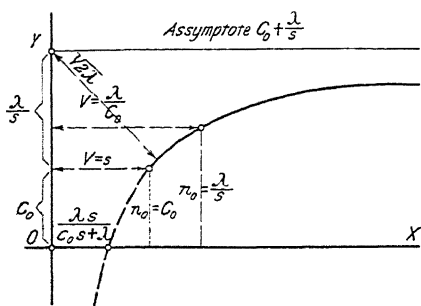
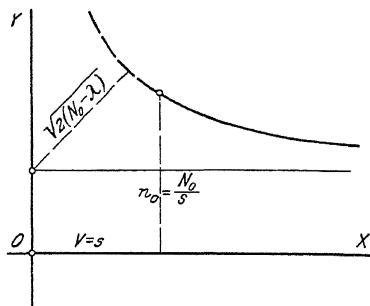
In anderen Fällen hat man auf der Faser als Beize Substanzen, die im Wasser nicht unlöslich sind, weshalb das Entwicklungsbad eine gewisse Konzentration haben muß, damit die Faser in der sie netzenden und unmittelbar umgebenden Flüssigkeitsschicht das Quantum wirksamer Substanz findet, welches für die Wechselwirkung mit der auf ihr vorhandenen Beize notwendig ist. Die Ermittlung dieser Minimalkonzentration ist Aufgabe des Experimentes und muß durch Vergleich der Resultate systematischer Versuchsreihen festgestellt werden. Hat man sie aber für gewisse Bedingungen gefunden, so bieten die abgeleiteten Formeln das bequemste Mittel, sie auch unter veränderten Verhältnissen einzuhalten. Es ist hierbei besonders zu beachten, daß Fehler in der Stärke der Nachbesserung, die bei einem Versuch mit geringen Mengen Ware bei reichlicher Standflotte ohne Einfluß waren, sich durch Multiplikation bezw. durch Potenzierung in sehr störender Weise fühlbar machen, wenn man größere Posten Ware mit einer knapp bemessenen Standflotte zu behandeln hat. Die Folgen sind dann unegale, verdorbene Partien. Obwohl es ja ohne besondere Untersuchung klar ist, daß man Entwicklungsprozesse, die unter Erschöpfung des Bades vor sich gehen, nicht so behandeln darf wie ein einfaches Imprägnieren, glauben viele rein empirisch arbeitende Praktiker genug getan zu haben, wenn sie in solchen Fällen die Nachbesserung doppelt so stark halten wie die Standflotte, was in manchen Fällen zu wenig, in anderen wieder unnötig viel sein kann.

c) n_0 als Funktion von V bei konstantem c_0. Geben wir der Gleichung die Form:

$$\left(c_0 + \frac{\lambda}{s} - n_0\right) = \frac{\lambda}{V} = y,$$

so haben wir die Asymptotengleichung einer gleichseitigen Hyperbel, deren halbe reelle Achse $= \sqrt{2\lambda}$ ist. Für $V = 0$ ist $n_0 = -\infty$; für $V = \infty$ wird $y = 0$, $n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s}$, wodurch die Asymptoten gegeben sind; für den Minimalwert $V = s$ wird $n_0 = c_0$, da in diesem Falle alles verbraucht würde, was nur theoretisch möglich ist. Der Punkt mit $n_0 = 0$, $V = \frac{\lambda \cdot s}{c_0 \cdot s + \lambda}$ kommt für das Versuchsdiagramm nicht mehr in Betracht, der negative Ast der Kurve natürlich ebenso wenig. Für $V = \frac{\lambda}{c_0}$ ist $n_0 = \frac{\lambda}{s}$, so daß man nun 3 Punkte der Kurve bestimmt hat (Fig. 60).

Aus dem Verlauf der Kurve als Hyperbel sehen wir, daß n_0 zwar mit V wächst, aber nicht ins Unendliche, sondern nur bis zum asymptotischen Grenzwert $c_0 + \frac{\lambda}{s}$.

Die ideale untere Grenze $V = s$, $n_0 = c_0$ wurde schon erwähnt; wenn sie auch unerreichbar bleibt, so sieht man doch daraus, daß die Ersparnis beim Arbeiten mit einer möglichst klein gehaltenen Standflotte nicht nur darin liegt, daß man weniger für den Ansatz braucht — was als einmalige Ausgabe um so weniger ins Gewicht fällt, je größer das Quantum Ware ist — sondern hauptsächlich darin, daß man schwächere Nachbesserungen hat, deren Bedarf sich mit der Anzahl der behandelten Einheiten multipliziert. Wir werden daher für Entwicklungsprozesse solche Passiermaschinen vorziehen, deren Tröge möglichst wenig Standflotte erfordern. Nur in dem Falle, wo $c_0 = \frac{\lambda}{V}$, d. h. $\lambda = N_0$ ist, wird $n_0 = \frac{\lambda}{s}$, also unabhängig von V; dies findet statt, wenn man nur so viel Substanz in der Standflotte hat, als eine Arbeitseinheit braucht, wovon man aber, wie bereits erwähnt, praktisch nur sehr selten Gebrauch machen kann.

n_0 als Funktion von V bei konstantem c_0.
Fig. 60.

n_0 als Funktion von V bei konstantem N_0.
Fig. 61.

d) n_0 als Funktion von V bei konstantem N_0 (also variablem c_0).
$n_0 = \frac{N_0}{V} + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{V}$; $n_0 - \frac{\lambda}{s} = \frac{N_0 - \lambda}{V} = y$ ist wieder die Asymptotengleichung einer gleichseitigen Hyperbel mit $\sqrt{2 \cdot (N_0 - \lambda)}$ als halbe Achse. Für $V = 0$ ist $y = \infty$, für $V = \infty$ ist $n_0 = \frac{\lambda}{s}$, wodurch die Asymptoten bestimmt sind (Fig. 61).

Für den Minimalwert $V = s$ ist $n_0 = \frac{N_0}{V} = c_0$.

Hier sinkt n_0 mit steigendem Volumen, weil gleichzeitig c_0 fällt; der Minimalwert von $n_0 = \frac{\lambda}{s}$ entspricht einem $c_0 = 0$ durch unendliche Verdünnung.

Ist endlich $N_0 = \lambda$, so wird die Achse der Hyperbel $= 0$, d. h. die Kurve fällt mit den Asymptoten zusammen, dann ist auch $n_0 = \frac{\lambda}{s}$.

e) n_0 als Funktion von s.

$n_0 - c_0 - \frac{\lambda}{V} = \frac{\lambda}{s} = y$ gibt wieder die Asymptotengleichung einer gleichseitigen Hyperbel, deren halbe Achse $= \sqrt{2} \cdot \lambda$ ist, also dieselbe Kurve wie bei c) (Fig. 60), nur in anderer Lage (Fig. 62).

Für $s = 0$ ist $n_0 = \infty$, für $s = \infty$ ist $n_0 = c_0 - \frac{\lambda}{V}$ als der Abstand der 2. Asymptote von der OX-Achse. Da aber $s \leqq V$ bleiben muß, so ist für $s = \infty$ auch $V = \infty$ und $n_0 = c_0$ als Grenzwert, d. h. die Asymptote rückt entsprechend höher.

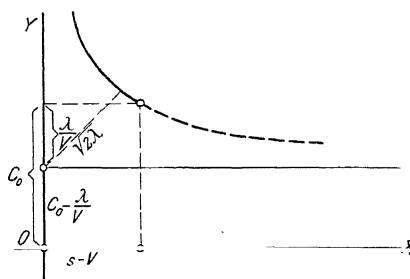
Nun muß, wie wir gesehen haben, $n_x \cdot s = J = \lambda + s \cdot c_0'$ sein; da λ konstant ist, so wird der Verbrauch zum Nachbessern um so kleiner sein, je kleiner s, d. h. je mehr Flotte man durch Ausquetschen oder Abwinden zurückgewinnt und je kleiner c_0' im Verhältnis zu c_0 wird; $c_0' = c_0 - \frac{\lambda}{V}$ wird also um so kleiner werden, je kleiner V, da in diesem Falle durch die Entziehung von λ eine erheblichere Verminderung der

n_0 als Funktion von s.

Fig. 62.

Konzentration eintritt und die verloren gehende Lösung s wesentlich substanzärmer und weniger wertvoll ist. Man wird also bei den Maschinen auf scharfes Winden oder Quetschen sehen.

B. Bei gleichzeitiger oder vorhergehender Ergänzung.

Wir haben wieder einen Anfangszustand $N_0 = V \cdot c_0$. Dazu kommt nun zuerst ein Volumen s Nachbesserung mit $s \cdot n_x$ Substanzgehalt, wodurch der Gehalt des Bades steigt auf $M_1 = N_0 + s \cdot n_x$ im Volumen $V + s$ und die entsprechende Konzentration auf:

$$c_0' = \frac{N_0 + s \cdot n_x}{V + s} = c_0 \cdot \frac{V}{V + s} + n_x \cdot \frac{s}{V + s}.$$

Die 1. Arbeitseinheit bindet nun λ, so daß die Substanzmenge im Bade sinkt auf $P_1 = M_1 - \lambda$ im Volumen $V + s$ und die Konzentration auf

$$c_0'' = \frac{P_1}{V + s} = \frac{N_0 + s \cdot n_x - \lambda}{V + s}.$$

Von dieser Lösung entzieht die Ware nun ein Volumen s mit $s \cdot c_0''$ Substanz; der Gesamtverbrauch bei der Behandlung der 1. Arbeitseinheit beträgt somit: $\varDelta_1 = \lambda + s \cdot c_0''$ und es bleibt an Substanz ein Restquantum R_1 im Volumen V:

$$R_1 = N_0 + s \cdot n_x - \lambda - s \cdot c_0'' = c_0 \cdot V + s \cdot n_x - \lambda - \frac{s}{V+s}(c_0 \cdot V + s \cdot n_x - \lambda).$$

$$c_1 = \frac{R_1}{V} = c_0 + n_x \cdot \frac{s}{V} - \frac{\lambda}{V} - \frac{s}{V+s}\left(c_0 + n_x \cdot \frac{s}{V} - \frac{\lambda}{V}\right) =$$

$$= c_0 \cdot \left(1 - \frac{s}{V+s}\right) + \frac{n_x \cdot s - \lambda}{V} \cdot \left(1 - \frac{s}{V+s}\right).$$

$$c_1 = c_0 \cdot \frac{V}{V+s} + \frac{n_x \cdot s - \lambda}{V+s} = c_0'' = c_0 \cdot \psi + C_2.$$

Für konstante Stärke muß $c_1 = c_0$ sein; dann wird $n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s}$; also eine sehr einfache Relation. Setzen wir den Prozeß fort, so ist für die 2. Operation der Anfangszustand:

$$N_1 = R_1 = V \cdot c_1$$

und wir erhalten in gleicher Weise:

$$\begin{aligned} c_2 &= c_1 \cdot \psi + C_2, \\ c_3 &= c_2 \cdot \psi + C_2, \\ &\cdots\cdots \\ c_n &= c_{n-1} \cdot \psi + C_2. \end{aligned}$$

Durch Substitution und Summierung der Reihe resultiert:

$$c_n = c_0 \cdot \psi^n + \frac{C_2}{1-\psi} \cdot (1-\psi^n) = c_0 \cdot \psi^n + \frac{(n_x \cdot s - \lambda)}{(V+s)} \cdot \frac{(V+s)}{s} \cdot (1-\psi^n) \text{ oder}$$

$$c_n = c_0 \cdot \psi^n + n_x - \frac{\lambda}{s} - \left(n_x - \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \psi^n = n_x - \frac{\lambda}{s} + \left(c_0 - n_x + \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \psi^n. \quad (67)$$

$$n_x = \frac{\lambda}{s} + \frac{c_n - c_0 \cdot \psi^n}{1 - \psi^n}. \quad (68)$$

$$\psi^n = \frac{c_n - n_x + \frac{\lambda}{s}}{c_0 - n_x + \frac{\lambda}{s}}.$$

$$n = \frac{\log. \left(c_n - n_x + \frac{\lambda}{s}\right) - \log. \left(c_0 - n_x + \frac{\lambda}{s}\right)}{\log. \psi} \quad (69)$$

Diskussion der Formeln:

Für $\lambda = 0$ gehen die Gleichungen in die für den Fall IB abgeleiteten Ausdrücke über; beide haben wieder die gleiche Exponentialfunktion ψ.

Für $n = \infty$ wird $\lim. c_n = n_x - \frac{\lambda}{s}$.

Damit konstante Stärke erhalten bleibt, muß

$$c_0 = n_0 - \frac{\lambda}{s} \text{ oder } n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s} \text{ sein.} \quad (70)$$

Ist $n_x = n_0 \pm a$, so wird auch lim. $c_n = c_0 \pm a$, d. h. die Konzentration des Bades wird asymptotisch um ebensoviel steigen oder sinken, als die angewendete Nachbesserung stärker oder schwächer wie n_0 ist. Solange $n_x > \frac{\lambda}{s}$ oder $n_x \,.\, s > \lambda$, d. h. mehr zugesetzt wird, als die Bindung braucht, bleibt die Asymptote $n_x - \frac{\lambda}{s}$ über der OX-Achse. Wird $n_x = \frac{\lambda}{s}$, dann wird lim. $c_n = 0$, es tritt allmähliche Erschöpfung ein und die Kurve senkt sich zur Abszissenachse; obwohl also noch kein eigentlicher Erschöpfungspunkt auftritt, kann man nach (69) das n für einen bestimmten kleinen Wert von c_n berechnen.

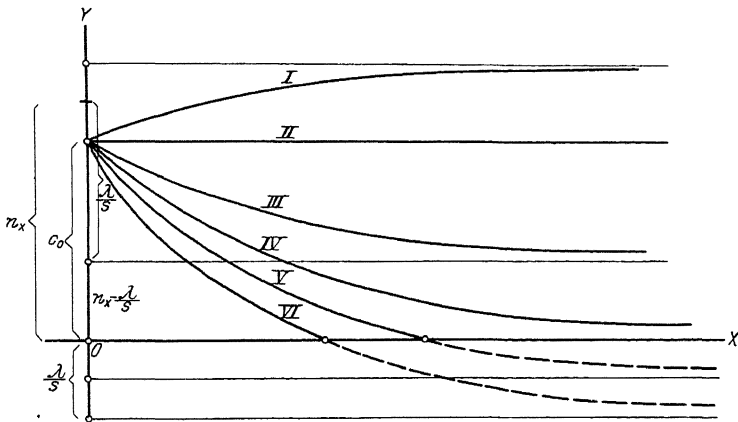
Ist $n_x < \frac{\lambda}{s}$ oder $n_x \,.\, s < \lambda$, dann liegt die Asymptote bereits unter der OX-Achse und man kann den Schnittpunkt der Kurve mit dieser

I. Steigende Konzentration $n_x = n_0 + a$,
II. Konstante Stärke $n_x = n_0$,
III. Sinkende Konzentration $n_x > \frac{\lambda}{s}$,
IV. Allmähliche Erschöpfung $n_x = \frac{\lambda}{s}$.
V. Kurve für $n_x < \frac{\lambda}{s}$,
VI. Nachbesserung mit Wasser $n_x = 0$.

Fig. 63.

Achse als tatsächlichen Erschöpfungspunkt bestimmen, indem nun, wo zuerst die Nachbesserung dazukommt und hierauf die Ware das Bad erschöpft, c_n bis auf Null sinken kann; für $c_n = 0$ ist

$$\psi^n = \frac{0 + \frac{\lambda}{s} - n_x}{c_0 + \frac{\lambda}{s} - n_x}; \tag{71}$$

Zähler und Nenner sind positiv und somit n ein endlicher Wert.

Ist $n_x = \lambda$, so müssen wir die Fälle ausscheiden, wo $s \gtreqless 1$ ist; für $s = 1$ wäre nämlich $n_x = \frac{\lambda}{s}$ mit OX als Asymptote, für $s > 1$ aber $n_x \,.\, s > \lambda$, wobei die Asymptote noch über der OX-Achse bleibt. Nur wenn $s < 1$, tritt ein Erschöpfungspunkt auf, für welchen

$$\psi^n = \frac{-\lambda + \frac{\lambda}{s}}{c_0 - \lambda + \frac{\lambda}{s}} = \frac{\lambda . (1 - s)}{c_0 . s + \lambda . (1 - s)}.$$

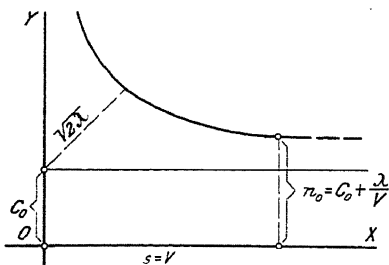
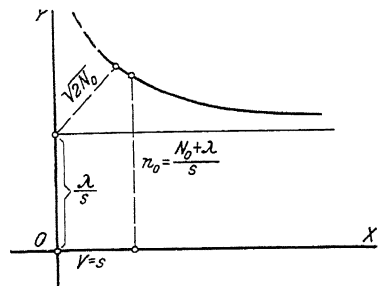
Ist $n_x = c_0$, so müssen wir unterscheiden, ob $c_0 \gtreqless \frac{\lambda}{s}$ ist; im ersten Fall haben wir sinkende Konzentration mit positiver Asymptote, im 2. Falle allmähliche Erschöpfung und im letzten einen Erschöpfungspunkt, für welchen $\psi^n = \frac{0 - c_0 + \frac{\lambda}{s}}{c_0 - c_0 + \frac{\lambda}{s}} = \frac{-c_0 . s}{\lambda} = 1 - c_0 \frac{s}{\lambda}$.

Machen wir endlich $n_x = 0$, d. h. setzen Wasser zu, so wird allgemein:

$$c_n = c_0 \psi^n - \frac{\lambda}{s} \cdot (1 - \psi^n)$$

und $\lim_{n = \infty} c_n = -\frac{\lambda}{s}$, also ebenfalls eine negative Asymptote und ein Erschöpfungspunkt, für welchen $\psi^n = \frac{\lambda}{c_0 . s + \lambda}$ wird. Die Kurven ergeben somit vorstehendes Bild (Fig. 63).

Spezielle Diskussion der Formel (70): $n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s}$.

n_0 ist direkt proportional zu c_0 und λ und verkehrt zu s und zu V, wenn man $c_0 = \frac{N_0}{V}$ setzt.

n_0 als Funktion von s bei konstantem c_0.
Fig. 64.

n_0 als Funktion von V bei konstantem N_0.
Fig. 65.

Das Diagramm von n_0 als Funktion von c_0 ist eine unter 45° geneigte Gerade, während die Linie, welche n_0 als Funktion von λ darstellt, mit der Horizontalen einen $\measuredangle\ \alpha$ bildet, dessen Tangente $= \frac{1}{s}$ ist.

n_0 als Funktion von s ergibt wieder eine gleichseitige Hyperbel mit einer Halbachse $\sqrt{2 . \lambda}$, indem $n_0 - c_0 = \frac{\lambda}{s} = y$; für $s = 0$ ist $n_0 = \infty$, für $y = 0$ ist $n_0 = c_0$, $s = \infty$; die eine Asymptote ist die OY-Achse, die zweite geht im Abstande c_0 parallel zur OX-Achse (Fig. 64).

n_0 als Funktion von V bei konstantem N_0 ergibt ebenfalls eine Hyperbel: $\left(n_0 - \frac{\lambda}{s}\right) = \frac{N_0}{V} = y$ mit der Halbachse $\sqrt{2 . N_0}$ und den Asymptoten OY und $\frac{\lambda}{s}$ parallel zur OX-Achse (Fig. 65).

Aus $n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s}$ ist $n_0 \, . \, s = c_0 \, . \, s + \lambda$, d. h. der effektive Verbrauch an Material zum Nachbessern ist bei konstanter Anfangsstärke zum nachgebesserten Volumen direkt proportional; dagegen ist er in diesem Falle unabhängig vom Volumen der Standflotte.

C. Bei kontinuierlicher Arbeit und stetig zufliefsender Ergänzung.

Wir legen hierbei wieder die einfacheren Formeln (67) von IIIB zugrunde:

$$c_n = c_{n-1} \cdot \frac{V}{V+s} + \frac{n_x \, . \, s - \lambda}{V+s};$$

$$c_n = c_0 \cdot \left(\frac{V}{V+s}\right)^n + \left(n_x - \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{V}{V+s}\right)^n\right].$$

Wenn wir von der Arbeitseinheit A auf $\frac{A}{m}$ herabgehen, so wird anstatt λ der Wert $\frac{\lambda}{m}$ und anstatt s nur $\frac{s}{m}$ zu setzen sein; der Quotient $\frac{\lambda}{s}$ wird hierdurch nicht geändert, und setzen wir $\frac{\lambda}{s} = w$, dann ist $\lambda = w \, . \, s$.

$$c_m = c_0 \cdot \left(\frac{V}{V+\frac{s}{m}}\right)^m + (n_x - w) \cdot \left[1 - \left(\frac{V}{V+\frac{s}{m}}\right)^m\right];$$

$$c_{m+1} = c_m \cdot \left(\frac{V}{V+\frac{s}{m}}\right) + \frac{n_x \cdot \frac{s}{m} - w \cdot \frac{s}{m}}{V+\frac{s}{m}}.$$

Daraus erhalten wir die Differenzialgleichung, wenn wir $\frac{A}{m}$ zu dA und $\frac{s}{m}$ zu ds machen:

$$c_m + dc_m = c_m \cdot \frac{V}{V+ds} + \frac{n_x ds - w ds}{V+ds} \quad \text{oder}$$

$$c_m V + c_m ds + (V+ds) \, . \, dc_m = c_m V + (n_x - w) \, . \, ds,$$

$$(V+ds) \, . \, dc_m = (n_x - w - c_m) \, . \, ds, \tag{72}$$

welche wir zum Integrieren in die Form: $\frac{-dc_m}{n_x - w - c_m} = \frac{-ds}{V+ds} = \frac{-ds}{V}$ bringen.

$\int\limits_{m=0}^{m=m} \frac{-dc_m}{n_x - w - c_m} = \int\limits_{s=0}^{s=s} \frac{-ds}{V}$ ergibt in analoger Weise wie bei den früheren Fällen (11), (43) $\log. \text{nat.} (n_x - w - c_m) - \log. \text{nat.} (n_x - w - c_0) = e^{-\frac{s}{V}}$

oder
$$\frac{n_x - \frac{\lambda}{s} - c_m}{n_x - \frac{\lambda}{s} - c_0} = \frac{1}{e^{\frac{s}{V}}}. \tag{73}$$

Daraus ergibt sich, nachdem $\frac{m}{m} = 1$ Arbeitseinheit und $c_{\frac{m}{m}} = c_1$ ist:

$$c_1 = c_0 \cdot e^{-\frac{s}{V}} + \left(n_x - \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{s}{V}}\right)$$

oder wenn wir $e^{-\frac{s}{V}} = \varepsilon$ und $(n_x - w) \cdot (1 - \varepsilon) = C_3$ als Konstante setzen:

$$c_1 = c_0 \cdot \varepsilon + C_3;$$

daraus erhalten wir durch Wiederholung des Vorganges die bekannte Formel:

$$c_n = c_0 \cdot \varepsilon^n + \left(n_x - \frac{\lambda}{s}\right) \cdot (1 - \varepsilon^n) = c_0 \cdot e^{-\frac{n \cdot s}{V}} + \left(n_x - \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{n \cdot s}{V}}\right)$$

$$= n_x - \frac{\lambda}{s} + \left(c_0 - n_x + \frac{\lambda}{s}\right) \cdot e^{-\frac{n \cdot s}{V}}, \tag{74}$$

welche auch direkt beim Integrieren resultiert, wenn man dA von 0 bis $n \cdot A$ und demgemäß m von 0 bis $n \cdot m$, sowie s von 0 bis $n \cdot s$ wachsen läßt. Daraus ist

$$n_x = \frac{\lambda}{s} + \frac{c_n - c_0 \cdot e^{-\frac{n \cdot s}{V}}}{1 - e^{-\frac{n \cdot s}{V}}} = \frac{\lambda}{s} + \frac{c_n \cdot e^{\frac{n \cdot s}{V}} - c_0}{e^{\frac{n \cdot s}{V}} - 1}. \tag{75}$$

$$e^{\frac{n \cdot s}{V}} = \frac{n_x - c_0 - \frac{\lambda}{s}}{n_x - c_n - \frac{\lambda}{s}}; \qquad \frac{\lambda}{s} = w.$$

$$n = \frac{V}{s} \cdot \frac{\log. (n_x - c_0 - w) - \log. (n_x - c_n - w)}{\log. e}. \tag{76}$$

Die Formeln gehen in jene des Falles I C über, wenn man darin $\lambda = 0$ setzt, wodurch $w = \frac{\lambda}{s}$ verschwindet. Die Kurven entsprechen Fig. 63.

Gleichung (74) ist maßgebend für die Stückfärberei der Entwicklungsfarben und liefert deren Diskussion praktisch wertvolle Aufschlüsse.

Diskussion der Formeln:

Für $n = \infty$ wird $\lim. c_n = n_x - \frac{\lambda}{s}$.

Damit das Bad seine konstante Stärke behält, muß

$$c_0 = n_0 - \frac{\lambda}{s} \text{ oder } n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s} \text{ sein,} \tag{77}$$

d. h. wir haben dieselbe Formel wie bei III B, und gelten auch alle übrigen dort entwickelten Resultate für spezielle Werte des n_x in gleicher Weise hier. Meist wird in der Stückfärberei der Fehler gemacht, $n_x = c_0$ zu nehmen, wodurch man dann sinkende Konzentration und entsprechend schlechter werdende Färbungen erzielt, so daß sich viele Praktiker nicht anders zu helfen wissen, als nach einer gewissen Anzahl Stücke die Standflotte weglaufen zu lassen und einen frischen Ansatz zu bereiten, was zu einer großen Materialverschwendung führt. Um dies an einem einfachen Beispiel zu zeigen, wählen wir:

$V = 50$ l, $A = 1$ kg, $s = 1$ l,

$c_0 = 13{,}6$ g pro Liter $(= 5\,e)$,

$$\lambda = 21{,}75 \text{ g pro Kilogramm } (= 8\,e),$$
$$n_x = c_0.$$

Dann ist $c_n = 5\,e - 8\,e + 8\,e^{1 - \frac{n}{50}}$; nehmen wir nun versuchsweise $n = 50$, so ist $e^{1-1} = e^0 = 1$, $c_{50} = -3\,e + 8 = -8{,}16 + 8 = -0{,}16$, d. h. es ist gar nicht möglich, 50 kg Ware (= 5 Stück à ca. 100 m gewöhnlicher Kattune) darin zu entwickeln.

Die allgemeine Erschöpfungsformel erhalten wir, wenn wir in (76) $c_n = 0$ setzen:

$$e^{\frac{n\,.\,s}{V}} = \frac{n_x - c_0 - \frac{\lambda}{s}}{n_x - \frac{\lambda}{s}} = \frac{\frac{\lambda}{s} + c_0 - n_x}{\frac{\lambda}{s} - n_x}\;;\quad n_x < \frac{\lambda}{s}\,. \tag{78}$$

Für unser Beispiel erhalten wir:

$$e^{\frac{n}{50}} = \frac{\lambda}{\lambda - c_0} = \frac{8\,e}{5\,e} = \frac{8}{5} = 2{,}67,$$

was etwas kleiner wie $e = 2{,}72$ ist, so daß n etwas unter 50 liegt. Allgemein ist:

$$n = \frac{V}{s} \cdot \frac{\log.\left(\frac{\lambda}{s} + c_0 - n_x\right) - \log.\left(\frac{\lambda}{s} - n_x\right)}{\log.\ e}\,. \tag{79}$$

Resumé über den III. Fall.

Wir können auch hier den Gleichungen eine möglichst übereinstimmende Form geben.

III A: $$c_n = n_x - \lambda \cdot \frac{V - s}{V\,.\,s} + \left(c_0 - n_x + \lambda \cdot \frac{V - s}{V\,.\,s}\right) \cdot \left(\frac{V}{V - s}\right)^{-n}.$$

III B: $$c_n = n_x - \frac{\lambda}{s} + \left(c_0 - n_x + \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \left(\frac{V + s}{V}\right)^{-n}.$$

III C: $$c_n = n_x - \frac{\lambda}{s} + \left(c_0 - n_x + \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \left(e^{\frac{s}{V}}\right)^{-n}.$$

Für konstante Stärke erhalten wir bei B und C den Wert $n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s}$, also unabhängig vom Volumen V, während bei A ... $n_0 = c_0 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{V}$ einen kleineren Wert hat, da ein subtraktives Glied dazukommt. Wie wir bereits beim II. Falle gesehen haben, ist Δ_n bei A kleiner als bei B und C unter sonst gleichen Verhältnissen; wenn aber die Differenz $\Delta_n - \lambda$ durch Auswaschen verloren geht, ist der Verlust bei A kleiner wie bei B und C, daher die Arbeitsweise A um so vorteilhafter, je kleiner man V hält; in allen Fällen ist der Verlust proportional zu s und daher eine scharfe Entwässerung nötig.

Herstellung von Schattierungen und Ombrés.

Hat man ausnahmsweise eine Schattierung in der Weise zu färben, daß die aufeinander folgenden Arbeitseinheiten entsprechend abgestufte

Beizen haben, so wird man zweckmäßig c_0 so wählen, daß es der stärksten Beize entspricht, und dann mittelst der abgeleiteten Formeln eine Nachbesserung rechnen, daß man zuletzt auf das der schwächsten Beize entsprechende c_n kommt, wobei man das Material am sparsamsten ausnützt. Will man mit steigender Konzentration arbeiten oder kann man mit Rücksicht auf die Maximal-Löslichkeit $n_{max.} < n_x$ in dem Volumen s nicht genug Substanz zuführen, so wird man wieder bei jeder Operation bezw. Einheit ein gewisses Volumen u entziehen und dafür $(s+u)$ Ergänzung zugeben, so daß $(s+u)\, n_{max.} = \Delta$ wird oder die entsprechende Zunahme bewirkt.

Wir erhalten für die Nachbesserung dann folgende Formeln:

$$\text{III A:}\quad n_x = \frac{c_n + \lambda \cdot \frac{\varphi'}{s+u'} - \left(c_0 + \lambda\, \frac{\varphi'}{s+u'}\right) \cdot (\varphi')^n}{1-(\varphi')^n};\quad \varphi' = \frac{V-s-u'}{V}. \tag{80}$$

$$\text{III B:}\quad n_x = \frac{\lambda}{s+u''} + \frac{c_n - c_0 \,.\, (\psi')^n}{1-(\psi')^n};\quad \psi' = \frac{V}{V+s+u''}. \tag{81}$$

$$\text{III C:}\quad n_x = \frac{\lambda}{s+u'''} + \frac{c_n \,.\, (\varepsilon')^n - c_0}{(\varepsilon')^n - 1};\quad \varepsilon' = e^{\frac{s+u'''}{V}}. \tag{82}$$

Daraus kann man nach Wahl des Wertes für u das zugehörige n_x rechnen.

Für konstante Stärken vereinfachen sich die Gleichungen:

$$\text{III A:}\quad n_{max.} = c_0 + \frac{\lambda}{s+u'} - \frac{\lambda}{V};\quad u' = \frac{\lambda}{n_{max.} - c_0 + \frac{\lambda}{V}} - s. \tag{83}$$

$$\text{III B:}\quad n_{max.} = c_0 + \frac{\lambda}{s+u''};\quad u'' = \frac{\lambda}{n_{max.} - c_0} - s. \tag{84}$$

III C: Die Formel ist mit der vorhergehenden gleich.

D. Entwicklung trockener Ware ohne Ergänzung.

Im Anschlusse an diesen Fall können wir nun den Vorgang betrachten, welcher stattfindet, wenn ein bestimmtes Volumen Entwicklungsflotte zur Behandlung aufeinander folgender Arbeitseinheiten benutzt wird, ohne weder im Volumen noch in der Konzentration nachzubessern, so daß wir also für beides mit sinkenden Größen zu rechnen haben.

Hierbei kann die Manipulation auch wieder eine intermittierende oder kontinuierliche sein.

a) Für intermittierende Arbeitsweise.

Der Anfangszustand ist $N_0 = V_0 \,.\, c_0$.

Die 1. Arbeitseinheit bindet λ, wodurch der Gehalt sinkt auf $P_1 = N_0 - \lambda$, die Konzentration auf $c_0' = \frac{P_1}{V_0} = \frac{c_0 \,.\, V_0 - \lambda}{V_0} = c_0 - \frac{\lambda}{V_0}$; von dieser Lösung entzieht die Ware ein Volumen s mit $s \,.\, c_0'$, so daß der Gesamt-Verlust $= \Delta_1 = \lambda + s \cdot \left(c_0 - \frac{\lambda}{V}\right)$, daher die übrig bleibende Substanz-

menge $R_1 = N_0 - \Delta_1 = c_0 . V_0 - c_0 . s - \lambda \cdot \left(\frac{V_0 - s}{V_0}\right)$ im Volumen $V_1 = V_0 - s$ und die entsprechende Konzentration wieder

$$c_1 = \frac{R_1}{V_0 - s} = c_0 \cdot \frac{V_0}{V_0 - s} - c_0 \cdot \frac{s}{V_0 - s} - \frac{\lambda}{V_0} \cdot \frac{V_0 - s}{V_0 - s} = c_0 - \frac{\lambda}{V_0} = c_0' \text{ ist.}$$

Für die 2. Operation ist nun der Anfang:

$$N_1 = V_1 . c_1 = (V_0 - s) \cdot \left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0}\right).$$

Nach Bindung von λ sinkt der Gehalt auf $P_2 = N_1 - \lambda$, die Konzentration auf:

$$c_1' = \frac{N_1 - \lambda}{V_1} = c_1 - \frac{\lambda}{V_1};$$

der Gesamt-Verlust ist

$$\Delta_2 = \lambda + s . c_1' = \lambda + s \cdot \left(c_1 - \frac{\lambda}{V_1}\right) = \Delta_1 - \frac{\lambda}{V_1}$$

und der Rest R_2 im Volumen $V_1 - s$:

$$R_2 = N_1 - \Delta_2 = c_1 . V_1 - c_1 . s - \lambda \cdot \frac{V_1 - s}{V_1} = c_1 \cdot (V_1 - s) - \lambda \cdot \frac{V_1 - s}{V_1}.$$

daraus die Konzentration $c_2 = \frac{R_2}{V_1 - s} = c_1 - \frac{\lambda}{V_1} = c_1'$.

Durch Wiederholung des Vorganges gelangen wir zu folgendem Schema der Volumina und Konzentrationen:

$$V_0, \qquad c_0;$$

$$V_1 = V_0 - s, \qquad c_1 = c_0 - \frac{\lambda}{V_0};$$

$$V_2 = V_1 - s = V_0 - 2s, \qquad c_2 = c_1 - \frac{\lambda}{V_1} = c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1};$$

$$V_3 = V_2 - s = V_0 - 3s, \qquad c_3 = c_2 - \frac{\lambda}{V_2} = c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \frac{\lambda}{V_2},$$

$$V_4 = V_3 - s = V_0 - 4s, \qquad c_4 = c_3 - \frac{\lambda}{V_3} = c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \frac{\lambda}{V_2} - \frac{\lambda}{V_3},$$

. . . .

$$V_n = V_{n-1} - s = V_0 - ns \;..\; (85) \;..\; c_n = c_{n-1} - \frac{\lambda}{V_{n-1}} = c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \ldots\ldots - \frac{\lambda}{V_{n-1}}. \quad (86)$$

. . . .

$$V_z = V_{z-1} - s = V_0 - zs = 0, \qquad c_z = c_{z-1} - \frac{\lambda}{s} = c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \ldots \frac{\lambda}{V_n} \ldots - \frac{\lambda}{s},$$

d. h. $V_0 = z . s$, somit war $V_{z-1} = s$. wobei angenommen ist, daß nicht schon früher ein $c_n = 0$ wird.

Durch Substitution der Werte für c_n erhält man für die sukzessiven Verluste Δ und die Restmengen N:

$$\Delta_1 = \lambda + s \,.\, c_1 = \lambda + s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0}\right);$$

$$\Delta_2 = \lambda + s \,.\, c_2 = \lambda + s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1}\right),$$

$$\Delta_3 = \lambda + s \,.\, c_3 = \lambda + s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \frac{\lambda}{V_2}\right),$$

$$\Delta_4 = \lambda + s \,.\, c_4 = \lambda + s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \frac{\lambda}{V_2} - \frac{\lambda}{V_3}\right),$$

. . . .

$$\Delta_n = \lambda + s \,.\, c_n = \lambda + s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \frac{\lambda}{V_2} \cdots\cdots - \frac{\lambda}{V_{n-1}}\right), \tag{87}$$

. . . .

$$\Delta_z = \lambda + s \,.\, c_z = \lambda + s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \frac{\lambda}{V_2} - \cdots \frac{\lambda}{V_{n-1}} \cdots - \frac{\lambda}{s}\right).$$

Wird jedoch z. B. $c_n = 0$, dann ist $\Delta_n = \lambda$.

Die Substanzmengen ergeben folgende Reihe:

$$N_0 = N_0,$$

$$N_1 = N_0 - \Delta_1 = N_0 - \lambda - s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0}\right),$$

$$N_2 = N_1 - \Delta_2 = N_0 - \lambda - s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0}\right) - \lambda - s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1}\right) =$$

$$= N_0 - 2\lambda - 2\,c_0 \,.\, s + s \,.\left(2 \cdot \frac{\lambda}{V_0} + \frac{\lambda}{V_1}\right),$$

$$N_3 = N_2 - \Delta_3 = N_0 - 2\lambda - 2\,c_0 \,.\, s + s \,.\left(2 \cdot \frac{\lambda}{V_0} + \frac{\lambda}{V_1}\right) - \lambda -$$

$$- s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \frac{\lambda}{V_2}\right) = N_0 - 3\lambda - 3\,c_0 \,.\, s + s \,.\left(\frac{3\lambda}{V_0} + \frac{2\lambda}{V_1} + \frac{\lambda}{V_2}\right),$$

$$N_4 = N_3 - \Delta_4 = N_0 - 3\lambda - 3\,c_0 \,.\, s + s \,.\left(\frac{3\lambda}{V_0} + \frac{2\lambda}{V_1} + \frac{\lambda}{V_2}\right) - \lambda -$$

$$- s \,.\left(c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_1} - \frac{\lambda}{V_2} - \frac{\lambda}{V_3}\right) = N_0 - 4\lambda - 4\,c_0 \,.\, s +$$

$$+ s \,.\left(\frac{4\lambda}{V_0} + \frac{3\lambda}{V_1} + \frac{2\lambda}{V_2} + \frac{\lambda}{V_3}\right),$$

. . . .

$$N_n = N_{n-1} - \Delta_n = N_0 - n\lambda - n\,c_0 \,.\, s + s \,.\left(\frac{n\lambda}{V_0} + \frac{(n-1)\lambda}{V_1} + \right.$$

$$\left. + \frac{(n-2)\lambda}{V_2} + \cdots \frac{\lambda}{V_{n-1}}\right), \tag{88}$$

. . . .

$$N_z = N_{z-1} - \Delta_z = N_0 - z\lambda - z\,c_0 \,.\, s + s \,.\left(\frac{z\lambda}{V_0} + \frac{(z-1)\lambda}{V_1} + \cdots \frac{\lambda}{s}\right).$$

Nun ist aber $V_0 = z \,.\, s$; $V_n = V_0 - n \,.\, s = (z - n)\,s$; wir können daher die Glieder der Reihe auch schreiben:

$$\Sigma = s \cdot \left(\frac{z \,.\, \lambda}{z \,.\, s} + \frac{(z-1)\lambda}{(z-1)\,s} + \cdots \frac{(z-n)\lambda}{(z-n)\,s} + \cdots \frac{\lambda}{s}\right)$$

$= s \cdot \frac{\lambda}{s} \cdot (z \,.\, 1) = z \,.\, \lambda$; somit, da $z \,.\, s = V_0$ und $c_0 \,.\, V_0 = N_0$

$$N_z = N_{z-1} - \Delta_z = N_0 - z \,.\, \lambda - N_0 + z \,.\, \lambda = 0;\ N_{z-1} = \Delta_z.$$

Zur Summierung in allgemeiner Form sind die Reihen für c_n, J_n, N_n nicht geeignet, man muß in speziellen Fällen die besonderen Zahlenwerte einsetzen und die aufeinander folgenden Werte für c_n rechnen. Eine praktische Anwendung findet das Problem z. B., wenn man gebeiztes, loses Material portionenweise in die in einem Bottich befindliche Entwicklungsbrühe wirft, um so eine größere Post Ware in einer Operation zu entwickeln. Wenn hierbei $c_z \geqq 0$, kann man das ganze Volumen ausnutzen, sollte aber ein früheres $c_n = 0$ werden, so darf man in der Quantität Ware nicht über n Einheiten hinausgehen. In der Praxis findet man meist eine vereinfachte Art der Berechnung, die aber nur in einem speziellen Falle zutrifft und für N_n und c_n höhere Werte ergibt. Man rechnet einfach

$$N_0 = z \,.\, \lambda \text{ bezw. } N_n = N_0 - n \,.\, \lambda, \qquad (89)$$

d. h. man vernachlässigt die Reihen, welche als subtraktive Glieder auftreten. Man erhält diese Formeln, wenn man in unseren allgemeinen Gleichungen $s = 0$ setzt; dann ist tatsächlich

$$c_n = c_0 - \frac{n\,\lambda}{V_0}, \qquad (90)$$

indem dann $V_n = V_0 - n \,.\, s = V_0$ konstant bleibt. Die Forderung, $s = 0$ könnte, nachdem ein Ausquetschen oder Schleudern bis ganz trocken unmöglich ist, nur in der Weise erreicht werden, daß man die bereits entwickelten Portionen zwar im Bottich liegen läßt, jedoch durch eine energische Zirkulation der Flotte dafür sorgt, daß stets die Konzentration des ganzen Volumens V_0 eine gleichmäßige wird, d. h. daß zwischen der von der Ware aufgesaugten Flotte und der überschüssigen Flüssigkeit ein sehr rascher Ausgleich stattfindet, was gegen das Ende, wenn der Überschuß schon ein geringer ist, nicht mehr möglich ist.

b) Für kontinuierlichen Betrieb.

Dieser Fall kommt vor, wenn man entweder die zu entwickelnde Ware kontinuierlich durch die Standflotte laufen läßt, oder aber, wenn man ein bestimmtes Volumen des Entwicklungsbades z. B. mit Hilfe der Wirkung von Druck und Vakuum durch aufeinander folgende Lagen von Material treibt; ein Teil wird zurückgehalten, die übrige Lösung wandert weiter, bis entweder alles verbraucht ist oder der Rest sich wieder sammelt.

Um zu einer Relation für diesen Vorgang zu gelangen, nehmen wir an, daß zunächst $\frac{m}{(m)}$ Einheiten entwickelt sind und wir folgende Werte erhalten haben:

$$V_m = V_0 - m \cdot \left(\frac{s}{m}\right); \quad N_m = V_m \,.\, c_m.$$

Wir entwickeln nun ein weiteres $\frac{1}{m}$ Ware, welches $\frac{\lambda}{m}$ Substanz entzieht, wodurch die Konzentration auf c_{m+1} sinkt:

$$c_{m+1} = c_m - \frac{\lambda}{m \,.\, V_m};$$

wenn nun das Volumen um $\frac{s}{m}$ vermindert wird und in V_{m+1} übergeht, so wird die Substanzmenge dann sein:

$$N_{m+1} = N_m - \frac{\lambda}{m} - \frac{s}{m} \cdot c_{m+1}.$$

Nun muß wieder die Gleichung gelten: $N_{m+1} = (V_{m+1}) \cdot (c_{m+1})$, und wenn wir m so groß annehmen, daß $\frac{s}{m} = ds$, $\frac{\lambda}{m} = d\lambda$ wird, so resultiert folgende Gleichung:

$$(V_0 - s - ds) \,.\, (c_m - d\,c_m) = (V_0 - s) \,.\, c_m - d\lambda - (c_m - d\,c_m) \,.\, ds$$

$$V_0 c_m - s c_m - c_m \,.\, ds - V_0 \,.\, d c_m + s \,.\, d c_m + ds \,.\, d c_m =$$

$$= V_0 c_m - s \,.\, c_m - d\lambda - c_m \,.\, ds + ds \,.\, d c_m \text{ oder}$$

$$- V_0 \,.\, d c_m + s \,.\, d c_m = - d\lambda; \; (V_0 - s) \,.\, d c_m = d\lambda. \qquad (91)$$

Diese Differenzialgleichung läßt sich direkt aufstellen, wenn man berücksichtigt, daß $c_m - d\,c_m = \frac{N_m - d\lambda}{V_m}$; $c_m \,.\, V_m - V_m \,.\, d c_m = N_m - d\lambda$ und somit, da $V_m = V_0 - m \cdot \left(\frac{s}{m}\right) = V_0 - s$, auch $(V_0 - s) \,.\, d c_m = d\lambda$.

Nun sind sowohl s als auch λ Größen, die von der Wahl der Arbeitseinheit abhängen und somit zu dieser in einem konstanten Verhältnisse stehen werden, weshalb auch ihr gegenseitiges Verhältnis $\frac{\lambda}{s} = w$ einen konstanten Wert hat, wodurch wir λ eliminieren können; $\lambda = ws$, $d\lambda = w \,.\, ds$ und somit gibt Gleichung (91)

$$- (V_0 - s) \,.\, d c_m = - w \,.\, ds; \; - d c_m = \frac{- w \,.\, ds}{V_0 - s} \qquad (92)$$

als zu integrierende Differenzgleichung:

$$\int_{m=0}^{m=m} - d c_m = \int_{s=0}^{s=s} \frac{- w \,.\, ds}{V_0 - s};$$

da nun $c_0 > c_m$, so können wir schreiben:

$$c_0 - c_m = w \log.\text{ nat. } V_0 - w \log.\text{ nat. } (V_0 - s) = w \log.\text{ nat. } \frac{V_0}{V_0 - s} \cdot \qquad (93)$$

Da $V_0 > V_0 - s$, so ist der Wert des Bruches größer als 1, sein Logarithmus positiv, andererseits ist $c_0 - c_m > 0$:

$$\frac{V_0}{V_0 - s} = e^{\frac{1}{w} \cdot (c_0 - c_m)} = e^{\frac{s}{\lambda} \cdot (c_0 - c_m)}. \qquad (94)$$

Bei der Integration ist zu beachten, daß $\int - d c_m$ einen Wert $- c_{m'}$ liefert, der nicht mit unserem c_m identisch ist, sondern die Konzentrations-Verminderung nach der Behandlung von $m \left(\frac{1}{m}\right)$ Einheiten, also die Differenz $c_0 - c_m$ ausdrückt. Für den Beginn ist sie gleich Null, da $c_m = c_0$ ist; der Integralwert kann somit wachsen von $c_{m'} = 0$ bis $= c_0$, wobei dann alles erschöpft ist.

Behandelt man n Einheiten $= n \,.\, m \cdot \left(\frac{1}{m}\right)$, so wird die Volumen-Verminderung $n \,.\, s$ anstatt s und die Konzentration c_n sein:

$$\frac{V_0}{V_0 - n \cdot s} = \frac{z \cdot s}{(z - n) \cdot s} = \frac{z}{z - n} = e^{\frac{s}{\lambda}} \cdot (c_0 - c_n). \qquad (95)$$

Gleichung (95) gibt nun das Gesetz, nach welchem sich die Konzentration bei kontinuierlicher Arbeit ändert; vergleicht man die Formeln für intermittierende und kontinuierliche Arbeit, so ist:

a) $c_n = c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{\lambda}{V_0 - s} - \frac{\lambda}{V_0 - 2s} - \frac{\lambda}{V_0 - 3s} - \ldots\ldots \frac{\lambda}{V_0 - (n-1) \cdot s}$.

b) $c_n = c_0 - \frac{\lambda}{s}$ log. nat. $\frac{V_0}{V_0 - ns}$.

Der Grenzwert, welchen $\sum_{n=0}^{n=1} \frac{\lambda}{V_0 - ns}$ für unendlich kleine Arbeits-Einheiten erreicht, ist demnach $\frac{\lambda}{s}$ log. nat. $\frac{V_0}{V_0 - s}$.

Diskussion der Gleichung:

Damit Erschöpfung des Inhaltes vor Verbrauch des ganzen Volumens eintritt, muß das entsprechende $c_n = 0$ sein; dann ist

$$\frac{z}{z - n} = e^{\frac{s}{\lambda}} \cdot c_0; \quad n = z - \frac{z}{e^{\frac{s}{\lambda}} \cdot c_0}. \qquad (96)$$

Damit gleichzeitig Erschöpfung des Inhaltes und Verbrauch des Volumens stattfindet, muß, wie wir bereits gesehen haben, der vorletzte Wert für die Konzentration $c_{z-1} = \frac{\lambda}{s}$ sein, wenn wir die intermittierende Arbeitsweise annehmen; für stetigen Betrieb müßte dann für das zuletzt entwickelte Teilchen noch $d\lambda$ im Volumen ds vorhanden sein, so daß also $c_z \cdot ds = d\lambda$ oder $c_z = \frac{d\lambda}{ds} = w = \frac{\lambda}{s}$. Der entsprechende letzte Differenzialquotient $\frac{d c_z}{d(n \cdot s)} = \frac{1}{V_0 - n \cdot s}$. Wenn wir jedoch in unserer Formel $n = z$ setzen, so wird $V_0 - n \cdot s = 0$, $\frac{d c_z}{dn}$ sowie c_0 unendlich und der Ausdruck unbestimmt.

Für praktische Zwecke, wo man ja doch nie imstande ist, den letzten Tropfen aufzubrauchen, können wir uns damit begnügen, die vorletzte Konzentration $c_{z-1} = w$ zu setzen, wobei $V_{z-1} = s$ ist. Durch einen entsprechend großen Wert für z können wir die letzte Einheit und somit auch den gemachten Fehler beliebig klein machen. Dann wird

$$c_{z-1} = \frac{\lambda}{s} = c_0 - \frac{\lambda}{s} \text{ log. nat. } \frac{V_0}{s} \text{ und daraus}$$

$$c_0 = \frac{\lambda}{s} \cdot \left(1 + \text{log. nat. } \frac{V_0}{s}\right) = w\,(1 + \text{log. nat. } z). \qquad (97)$$

Ist c_0 kleiner als dieser Wert, so tritt schon Erschöpfung vor völligem Verbrauch des Volumens ein; ist c_0 größer, so wird auch $c_{z-1} > w$ sein, d. h. die Flotte wird eher aufgebraucht, als sie sich erschöpft.

Setzen wir $\lambda = 0$, so verschwindet der logarithmische Faktor und es ist $c_n = c_0$ unabhängig von V_0 und s; wir haben dann einfach das Imprägnieren trockener Ware.

Setzen wir jedoch $s = 0$, so wird der Ausdruck unbestimmt, und ebenso versagen auch die für den III. Fall geltenden Gleichungen, indem sie $\infty - \infty$ ergeben. Es ist jedoch leicht einzusehen und zu beweisen, daß für $s = 0$, also $V_n = V_0$, d. h. konstantes Volumen die Formeln (85), (86) und (88), welche wir für intermittierende Arbeitsweise abgeleitet haben, auch bei kontinuierlichem Betrieb gelten.

Wir nehmen an, daß wir hintereinander $m \cdot \left(\frac{1}{m}\right)$ Einheiten entwickeln, wobei $V_m = V_0$ bleibt, während $c_m = c_0 - m \cdot \frac{\lambda}{m} \cdot \frac{1}{V} = c_0 - \frac{\lambda}{V_0}$ und $N_m = N_0 - m \cdot \frac{\lambda}{m} = c_0 \,.\, V_0 - \lambda$ wird.

Wenn wir nun abermals $\left(\frac{1}{m}\right)$ behandeln und m so groß annehmen, daß die Änderungen nur mehr Differenziale sind, so wird sich folgende Gleichung ergeben:

$$c_m - d\,c_m = c_0 - \frac{\lambda}{V_0} - \frac{d\,.\,\lambda}{V_0},$$

da aber:

$$c_m = c_0 - \frac{\lambda}{V_0},$$

so resultiert als unsere Differenzialgleichung:

$$-d\,c_m = -\frac{d\,.\,\lambda}{V_0}; \tag{98}$$

deren Integration ergibt: $$c_0 - c_1 = \frac{\lambda}{V_0}.$$

c_1 ist die Konzentration nach Behandlung einer Quantität Ware, die λ verbraucht. Nehmen wir die $n$fache Menge, so braucht dieselbe $n\,.\,\lambda$ und es ist $c_0 - c_n = n \cdot \frac{\lambda}{V_0}$ oder:

$$c_n = c_0 - n \cdot \frac{\lambda}{V_0}. \tag{99}$$

Es ist somit der Grenzwert von $\frac{\lambda}{s}$ log. nat. $\frac{V_0}{V_0 - n\,.\,s}$, für $s = 0$ gleich $n \cdot \frac{\lambda}{V_0}$.

Zur Illustration dieser Aufgabe diene folgendes Beispiel: $V_0 = 20$ l, $s = 1$ l, $\lambda = 10$ g, $c_0 = 36$ g pro Liter. Wir berechnen c_n sowohl für intermittierende, wie für kontinuierliche Arbeit:

a) $c_n = c_0 - \frac{10}{20} - \frac{10}{19} - \frac{10}{18} - \ldots\ldots \frac{10}{20-(n-1)}$,

b) $c_n = c_0 - \frac{10}{1}$ log. nat. $\frac{20}{20-n}$,

wobei wir für n die Werte 1—20 setzen.

$$= c_0 - 10 \text{ log. nat. } \frac{20}{19} - 10 \text{ log. nat. } \frac{19}{18} - 10 \text{ log. nat. } \frac{18}{17} -$$

$$- 10 \text{ log. nat. } \frac{17}{16} - \ldots . 10 \text{ log. nat. } \frac{20-n+1}{20-n}.$$

Wie ersichtlich, können wir im ersten Falle a) bei intermittierender Arbeit die aufeinander folgenden Konzentrationen nur schrittweise berechnen, während wir im zweiten Falle b) bei kontinuierlicher Arbeit außerdem die Konzentrationen für jede beliebige n direkt bestimmen können.

n	a) Intermittierend			b) Kontinuierlich		
0			$c_0 = 36$ g	$c_0 = 36$ g		
	$\frac{10}{20}$	0,500 g			0,513 g	10 l. $\frac{20}{19}$
1			$c_1 = 35{,}500$	$c_1 = 35{,}487$		
	$\frac{10}{19}$	0,526			0,541	10 l. $\frac{19}{18}$
2			$c_2 = 34{,}974$	$c_2 = 34{,}946$		
	$\frac{10}{18}$	0,556			0,571	10 l. $\frac{18}{17}$
3			$c_3 = 34{,}418$	$c_3 = 34{,}375$		
	$\frac{10}{17}$	0,588			0,605	10 l. $\frac{17}{16}$
4			$c_4 = 33{,}830$	$c_4 = 33{,}770$		
	$\frac{10}{16}$	0,625			0,647	10 l. $\frac{16}{15}$
5			$c_5 = 33{,}205$	$c_5 = 33{,}123$		
	$\frac{10}{15}$	0,667			0,690	10 l. $\frac{15}{14}$
6			$c_6 = 32{,}538$	$c_6 = 32{,}433$		
	$\frac{10}{14}$	0,714			0,740	10 l. $\frac{14}{13}$
7			$c_7 = 31{,}824$	$c_7 = 31{,}693$		
	$\frac{10}{13}$	0,769			0,801	10 l. $\frac{13}{12}$
8			$c_8 = 31{,}055$	$c_8 = 30{,}892$		
	$\frac{10}{12}$	0,833			0,868	10 l. $\frac{12}{11}$
9			$c_9 = 30{,}222$	$c_9 = 30{,}022$		
	$\frac{10}{11}$	0,909			0,953	10 l. $\frac{11}{10}$
10			$c_{10} = 29{,}313$	$c_{10} = 29{,}069$		
	$\frac{10}{10}$	1,000			1,054	10 l. $\frac{10}{9}$
11			$c_{11} = 28{,}313$	$c_{11} = 28{,}015$		
	$\frac{10}{9}$	1,111			1,178	10 l. $\frac{9}{8}$
12			$c_{12} = 27{,}202$	$c_{12} = 26{,}837$		
	$\frac{10}{8}$	1,250			1,335	10 l. $\frac{8}{7}$
13			$c_{13} = 25{,}952$	$c_{13} = 25{,}502$		
	$\frac{10}{7}$	1,429			1,542	10 l. $\frac{7}{6}$
14			$c_{14} = 24{,}523$	$c_{14} = 23{,}960$		
	$\frac{10}{6}$	1,667			1,823	10 l. $\frac{6}{5}$
15			$c_{15} = 22{,}856$	$c_{15} = 22{,}137$		
	$\frac{10}{5}$	2,000			2,231	10 l. $\frac{5}{4}$
16			$c_{16} = 20{,}856$	$c_{16} = 19{,}906$		
	$\frac{10}{4}$	2,500			2,877	10 l. $\frac{4}{3}$
17			$c_{17} = 18{,}356$	$c_{17} = 17{,}029$		
	$\frac{10}{3}$	3,333			4,055	10 l. $\frac{3}{2}$
18			$c_{18} = 15{,}023$	$c_{18} = 12{,}974$		
	$\frac{10}{2}$	5,000			6,932	10 l. $\frac{2}{1}$
19			$c_{19} = 10{,}023$	$c_{19} = 6{,}043$		
	$\frac{10}{1}$	10,000			∞	10 l. $\frac{1}{0}$
20			$c_{20} = 0{,}023$			

Wie aus Tabelle und Kurve (Fig. 66) ersichtlich, kann man bis $n = z - 4$ die Konzentrationen bei a und b als übereinstimmend ansehen und anstatt der schrittweisen Berechnung von c_n aus c_{n-1} für a) die direkte logarithmische Formel (95) anwenden.

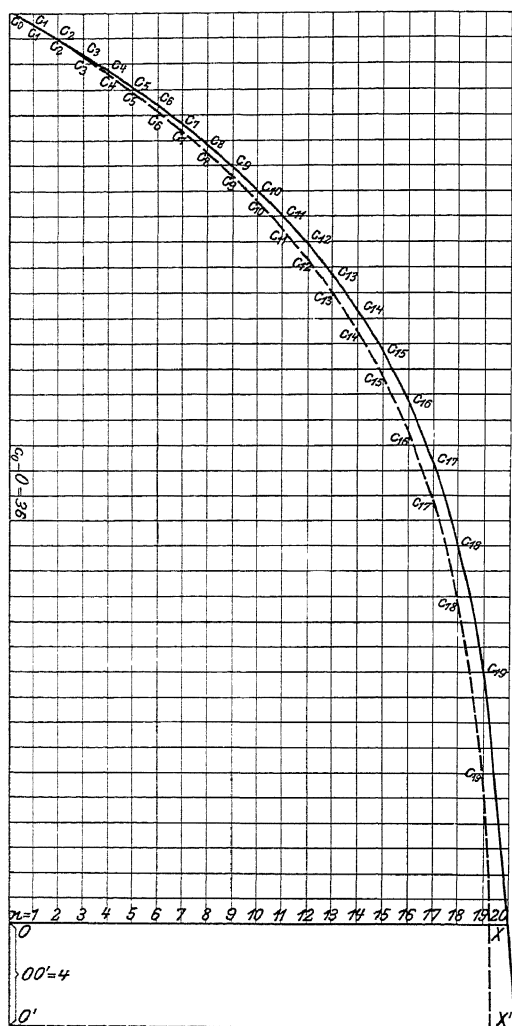



Fig. 66. Diagramm der sinkenden Konzentration.
(Die volle Linie stellt den Vorgang bei intermittierender, die gestrichelte Linie bei kontinuierlicher Arbeit dar.)

Wir sehen ferner, daß die Gestalt der Kurve von c_0 unabhängig ist; man braucht nur die Abszissenachse nach Bedarf höher oder tiefer zu legen, um ihren Schnittpunkt mit der Kurve, d. i. den Erschöpfungspunkt für den entsprechenden, anderen Wert von c_0 zu finden.

Formel (96) gibt für unser Beispiel: $20 - n = \frac{20}{e^{3,6}}$

log. $(20 - n) = \log. 20 - 3,6 . \log. e$; $20 - n = 0,5465$ und somit
$n = 19,45$ Einheiten.

Rechnen wir andererseits nach (97), so müßte

$$c_0 = \frac{10}{1} \cdot \left(1 + \log.\text{ nat. } \frac{20}{1}\right) = 39,96,$$

also fast $c_0 = 40$ sein, d. h. die Abszissenachse nach $O'X'$ verschoben werden.

IV. Entwickeln feuchter Ware.

Zu den beim III. Falle vorkommenden Größen tritt hier noch σ hinzu, dessen Bedeutung die gleiche ist wie im II. Falle.

A. Mit nachträglicher Ergänzung.

Wir haben als Anfangszustand: $N_0 = V . c_0$.

Die erste Arbeitseinheit bringt σ Wasser mit, wodurch das Volumen in $V + \sigma$ übergeht, während gleichzeitig λ Substanz gebunden wird: die Substanzmenge sinkt daher auf P_1:

$P_1 = N_0 - \lambda$ im Volumen $V + \sigma$ und die Konzentration wird

$$c_0' = \frac{P_1}{V + \sigma} = c_0 \cdot \frac{V}{V + \sigma} - \frac{\lambda}{V + \sigma}.$$

Von dieser geschwächten Lösung entzieht die Ware ein Volumen s mit $s . c_0'$ Substanz, so daß der Gesamtverlust beträgt:

$$\varDelta_1 = \lambda + s . c_0' = \lambda + c_0 . s \cdot \frac{V}{V + \sigma} - \lambda \cdot \frac{s}{V + \sigma} =$$
$$= c_0 . s \cdot \frac{V}{V + \sigma} + \lambda \cdot \frac{V + \sigma - s}{V + \sigma};$$

und somit der Rest R_1 im Volumen $V + \sigma - s$:

$$R_1 = N_0 - \varDelta_1 = c_0 . V - c_0 . s \cdot \frac{V}{V + \sigma} - \lambda \cdot \frac{V + \sigma - s}{V + \sigma}.$$

Dazu kommt nun die Nachbesserung, deren Volumen $s - \sigma$ sein muß, mit einem Substanzgehalt $\eta = n_x (s - \sigma)$, so daß wir nach der 1. Operation im Bade haben:

$N_1 = R_1 + \eta = N_0 - \varDelta_1 + n_x (s - \sigma)$ im Volumen V,

$N_1 = c_0 . V - c_0 . s \cdot \frac{V}{V + \sigma} - \lambda \cdot \frac{V + \sigma - s}{V + \sigma} + n_x (s - \sigma)$; daraus ist

$$c_1 = \frac{N_1}{V} = c_0 - c_0 \cdot \frac{s}{V+\sigma} - \frac{\lambda}{V} \cdot \frac{V+\sigma-s}{V+\sigma} + n_x \cdot \frac{s-\sigma}{V} =$$

$$= c_0 \cdot \left(\frac{V+\sigma-s}{V+\sigma}\right) - \frac{\lambda}{V} \cdot \left(\frac{V+\sigma-s}{V+\sigma}\right) + n_x \cdot \left(\frac{s-\sigma}{V}\right).$$

Nun setzen wir wieder zur Vereinfachung:

$$\frac{V+\sigma-s}{V+\sigma} = \pi \quad \text{und} \quad -\frac{\lambda}{V} \cdot \pi + n_x \cdot \frac{s-\sigma}{V} = C_4 \text{ als Konstante,}$$

so st
$$c_1 = c_0 \cdot \pi + C_4.$$

Daraus läßt sich bereits die Formel für konstante Stärke ableiten; wiederholt sich der allgemeine Vorgang, so ist für die 2. Operation $N_1 = V. c_1$ der Anfangszustand und es wird:

$$c_2 = c_1 \cdot \pi + C_4,$$
$$c_3 = c_2 \cdot \pi + C_4,$$

$$c_n = c_{n-1} \cdot \pi + C_4.$$

Durch Substitution und Summierung der Reihe erhalten wir:

$$c_n = c_0 \cdot \pi^n + C_4 \cdot \frac{1-\pi^n}{1-\pi}.$$

$$_n = c_0 \cdot \pi^n + \left[n_x \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V\ s} - \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V\ s}\right] \cdot (1-\pi^n). \qquad (100)$$

Setzen wir in dieser Formel $\sigma = 0$, so erhalten wir Formel (62) für Fall III A; setzen wir $\lambda = 0$, so resultiert Formel (26) für II A. Durch Auflösung nach n_x bezw. π^n ergibt sich:

$$n_x = \frac{V \cdot s \cdot \left[c_n + \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V \cdot s} - \left(c_0 + \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V \cdot s}\right) \cdot \pi^n\right]}{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma) \cdot (1-\pi^n)}, \qquad (101)$$

$$\pi^n = \frac{c_n + \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V \cdot s} - n_x \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V \cdot s}}{c_0 + \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V \cdot s} - n_x \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V \cdot s}}, \qquad (102)$$

woraus dann n logarithmisch ermittelt wird.

Diskussion der Formeln:

Für $n = \infty$ wird $\lim. c_n = n_x \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V \cdot s} - \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V \cdot s}$.

Damit das Bad konstant bleibt, muß $c_n = c_0$ sein; dann ist $c_0 \cdot V \cdot s + \lambda \cdot (V+\sigma-s) = n_0 \cdot (V+\sigma) \cdot (s-\sigma)$ und

$$n_0 = \frac{c_0 \cdot V \cdot s + \lambda \cdot (V+\sigma-s)}{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}. \qquad (103)$$

Ist $n_x = n_0 + a$, so steigt die Konzentration des Bades asymptotisch auf $c_0 + a \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V \cdot s}$; ist $n_x = n_0 - a$, so sinkt sie ebenso auf den entsprechenden Grenzwert.

Ist $n_x = \frac{\lambda}{s-\sigma}$ oder $n_x . (s-\sigma) = \lambda$, d. h. die jedesmal nachgebesserte Substanzmenge gleich dem Verbrauch durch Bindung, so wird

$$\lim. c_n = \lambda \cdot \frac{V+\sigma}{V.s} - \lambda \cdot \frac{V+s}{V.s} + \lambda \cdot \frac{s}{V.s} = \frac{\lambda}{V};$$

d. h. $c_n . V = \lambda$; es findet bereits praktische Erschöpfung statt, und man kann ähnlich wie bei Fall III den Wert von n für eine etwas höhere Konzentration rechnen; $\frac{\lambda}{V}$ ist eine Asymptote der Kurve (s. Fig. 67).

Wird $n_x < \frac{\lambda}{s-\sigma}$, so sinkt die Kurve noch unter diese Linie und ergibt als Schnitt mit derselben den Erschöpfungspunkt.

Ist $n_x = \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{(V+\sigma)(s-\sigma)} = \frac{\lambda}{s-\sigma} \cdot \left[1 - \frac{s}{V+\sigma}\right]$, so wird $\lim. c_n = 0$, d. h. die Kurve hat die Abszissenachse OX als Asymptote.

Ist n_x noch kleiner, so liegt die Asymptote schon unterhalb dieser Achse.

Ist endlich $n_x = 0$ oder $s = \sigma$, so wird $\lim. c_n = -\lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V.s}$.

Ist $n_x = c_0$, so haben wir, je nachdem $c_0 \gtreqless \frac{\lambda}{s-\sigma}$ ist, eine der bereits besprochenen Varianten.

Für Werte von $n_x < \frac{\lambda}{s-\sigma}$ finden wir für den Schnittpunkt der Kurve mit der Asymptote $\frac{\lambda}{V}$, d. h. für $c_n = \frac{\lambda}{V}$ als Erschöpfungspunkt

$$\pi^n = \frac{\lambda s + \lambda V + \lambda \sigma - \lambda s - n_x (V+\sigma)(s-\sigma)}{c_0 V s + \lambda V + \lambda \sigma - \lambda s - n_x (V+\sigma)(s-\sigma)} =$$

$$= \frac{\lambda (V+\sigma) - n_x (V+\sigma)(s-\sigma)}{(c_0 V - \lambda) s + \lambda (V+\sigma) - n_x (V+\sigma)(s-\sigma)}. \qquad (104)$$

Was den Zähler betrifft, so können wir denselben auch schreiben: $(V+\sigma)[\lambda - n_x (s-\sigma)]$, und da $n_x (s-\sigma) < \lambda$, so ist die Differenz positiv.

Der Nenner unterscheidet sich vom Zähler durch das erste Glied $(c_0 . V - \lambda) s$. Nachdem $c_0 . V = N_0$ nicht kleiner als λ sein kann, ist der kleinste Wert, den diese Differenz haben kann, Null; negativ kann der Nenner niemals werden und somit erhalten wir für π^n stets positive Werte, welche ein positives n ergeben.

Wir können in gleicher Weise wie beim III. Fall auch die Schnittpunkte der Kurven mit den entsprechenden mit n_x variablen Asymptoten im Abstande $c_{n'} = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{V}$ bestimmen:

$$\pi^{n'} = \frac{s n_x (s-\sigma) + \lambda (V+\sigma-s) - n_x (V+\sigma)(s-\sigma)}{c_0 V s + \lambda (V+\sigma-s) - n_x (V+\sigma)(s-\sigma)} =$$

$$= \frac{(V+\sigma-s)[\lambda - n_x (s-\sigma)]}{(c_0 V - \lambda) s + (V+\sigma)[\lambda - n_x (s-\sigma)]} =$$

$$= \left(\frac{V+\sigma-s}{V+\sigma}\right) \cdot \frac{\lambda - n_x (s-\sigma)}{\frac{c_0 V - \lambda}{V+\sigma} \cdot s + [\lambda - n_x (s-\sigma)]};$$ oder gekürzt

$$\pi^{n'-1} = \frac{\lambda(V+\sigma) - n_x(V+\sigma)(s-\sigma)}{(c_0 V - \lambda)s + \lambda(V+\sigma) - n_x(V+\sigma)(s-\sigma)}. \qquad (105)$$

Wir erhalten somit $\pi^{n'-1} = \pi^{n}$ und $n' = n + 1$.

Bezüglich der Wertes von Zähler und Nenner gilt das gleiche wie für π^{n}. Das entsprechende Kurvenbild gibt Fig. 67.

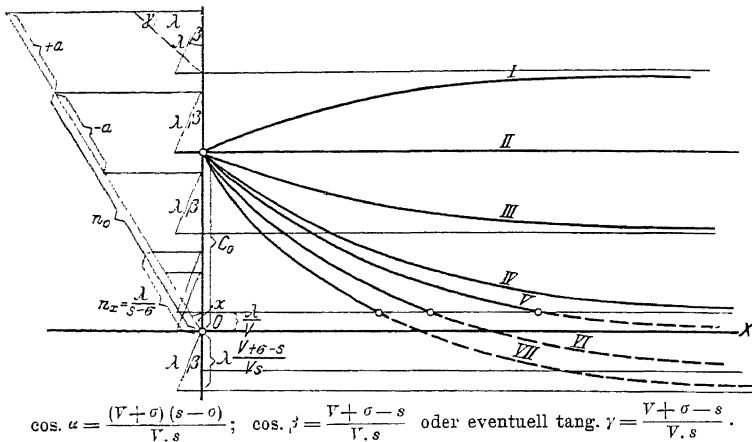



Fig. 67.

B. Bei gleichzeitiger oder vorhergehender Ergänzung.

Wir haben nun den Vorgang unter der Annahme intermittierender Partien, jedoch vorhergehender bezw. gleichzeitiger Ergänzung zu behandeln. Der Anfangszustand sei wieder $N_0 = V.c_0$.

Dazu kommen zunächst $(s-\sigma)$ Volumteile Nachbesserung mit einem Gehalte von $\eta = n_x.(s-\sigma)$, wodurch das Volumen von V auf $V+s-\sigma$ und der Gehalt auf $M_1 = N_0 + \eta = Vc_0 + n_x.(s-\sigma)$ steigt; die entsprechende Konzentration ist dann:

$$c_0' = \frac{M_1}{V+s-\sigma} = c_0 \cdot \frac{V}{V+s-\sigma} + n_x \cdot \frac{s-\sigma}{V+s-\sigma}.$$

Die erste Arbeitseinheit Ware bringt nun σ Wasser mit, wodurch das Volumen auf $V+s$ wächst; gleichzeitig werden λ Teile Substanz durch Bindung entzogen, wodurch der Gehalt der Standflotte auf $P_1 = M_1 - \lambda$ und die Konzentration von c_0' auf c_0'' sinkt:

$$c_0'' = \frac{P_1}{V+s} = \frac{N_0 + \eta - \lambda}{V+s} = \frac{c_0 \cdot V + n_x \cdot (s-\sigma) - \lambda}{V+s}.$$

Von dieser Lösung entzieht die Ware nun ein Volumen s mit $s \,.\, c_0''$ Substanz, so daß der Gesamtverlust beträgt: $\varDelta_1 = \lambda + s \,.\, c_0''$ und das in der Standflotte im Volumen V bleibende Restquantum:

$$R_1 = N_0 + \eta - \varDelta_1 = c_0 \cdot V + n_x \cdot (s - \sigma) - \lambda - s \,.\, c_0'':$$

daraus ergibt sich die ensprechende Konzentration:

$$c_1 = \frac{R_1}{V} = c_0 + n_x \cdot \frac{s-\sigma}{V} - \frac{\lambda}{V} - \frac{s}{V} \cdot \frac{c_0 \,.\, V}{(V+s)} - \frac{s}{V} \cdot \frac{n_x (s-\sigma)}{(V+s)} + \frac{s}{V} \cdot \frac{\lambda}{(V+s)}.$$

$$c_1 = c_0 \cdot \frac{V}{V+s} + n_x \cdot \left(\frac{s-\sigma}{V}\right) \cdot \left(\frac{V}{V+s}\right) - \frac{\lambda}{V} \cdot \left(\frac{V}{V+s}\right) = c_0'' \text{ oder}$$

$$c_1 = c_0 \cdot \left(\frac{V}{V+s}\right) + \frac{n_x (s-\sigma) - \lambda}{V+s}.$$

Setzen wir wieder $\frac{V}{V+s} = \psi$ und $\frac{n_x (s-\sigma) - \lambda}{V+s} = C_5$ als Konstante, so erhalten wir endlich die bekannte Form der Gleichung:

$$c_1 = c_0 \cdot \psi + C_5.$$

Für die 2. Operation ist dann der Anfangszustand $R_1 = N_1 = V \,.\, c_1$ und in gleicher Weise $c_2 = c_1 \,.\, \psi + C_5$.

Ebenso ergibt sich durch Wiederholung

$$c_3 = c_2 \,.\, \psi + C_5,$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$c_n = c_{n-1} \,.\, \psi + C_5$$

und daraus durch Substitution und Summierung der Reihe:

$$c_n = c_0 \,.\, \psi^n + C_5 \cdot \frac{1-\psi^n}{1-\psi} = c_0 \,.\, \psi^n + \left(n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} - \frac{\lambda}{s}\right) \cdot (1 - \psi^n)$$

$$c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} - \frac{\lambda}{s} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} + \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \psi^n \tag{106}$$

Durch Auflösung nach n_x und ψ^n erhalten wir:

$$n_x = \frac{s}{s-\sigma} \cdot \frac{c_n - c_0 \,.\, \psi^n}{1-\psi^n} + \frac{\lambda}{s-\sigma}. \tag{107}$$

$$\psi^n = \frac{c_n \,.\, s - n_x \,.\, (s-\sigma) + \lambda}{c_0 \,.\, s - n_x \,.\, (s-\sigma) + \lambda}; \tag{108}$$

daraus ist n logarithmisch zu bestimmen.

Setzen wir in diesen drei Gleichungen $\sigma = 0$, so erhalten wir den Fall IIIB; setzen wir $\lambda = 0$, so ergibt sich Fall IIB, wodurch wir die abgeleiteten Formeln gleichzeitig kontrollieren können.

Die Diskussion der Formeln ergibt fernerhin:

Für $n = \infty$ erhalten wir lim. $c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} - \frac{\lambda}{s}$ und daraus für konstante Stärke $c_n = c_0$:

$$n_0 = \frac{s}{s-\sigma} \cdot \left(c_0 + \frac{\lambda}{s}\right) = c_0 \cdot \frac{s}{s-\sigma} + \frac{\lambda}{s-\sigma}. \tag{109}$$

Ist $n_x = n_0 \pm a$, so wird lim. $c_n = c_0 \pm a \cdot \frac{s - \sigma}{s}$, d. h. die Konzentration steigt oder fällt asymptotisch um $a \cdot \frac{s - \sigma}{s}$ über oder unter die Anfangsstärke. Solange $n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s} > \frac{\lambda}{s}$ oder $n_x . (s - \sigma) > \lambda$, d. h. solange das während jeder Operation in Form von Nachbesserung zugesetzte Quantum Substanz größer ist als die jedesmal durch Bindung entzogene Menge, wird lim. $c_n > 0$ sein, und erst wenn $n_x . (s - \sigma) = \lambda$, $n_x = \frac{\lambda}{s - \sigma}$, ist lim. $c_n = 0$, die Kurve hat die Abszissenachse zur Asymptote. Ist endlich $n_x < \frac{\lambda}{s - \sigma}$, so wird lim. c_n negativ, wir haben einen richtigen Erschöpfungspunkt, für den $c_n = 0$ wird, wo die Kurve die Abszissenachse schneidet; von dort an ist nur das jeweilig nachgebesserte Quantum in der Standflotte, so daß eine korrekte Entwicklung auch theoretisch nicht mehr möglich ist.

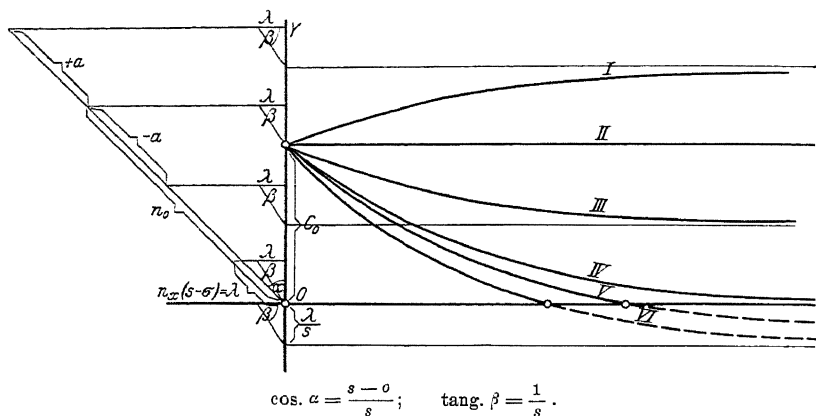
$\cos. \alpha = \frac{s - \sigma}{s}$; $\text{tang.} \beta = \frac{1}{s}$.

I. Steigende Konzentration für $n_x = n_0 + a$,
II. Konstante Stärke „ $n_x = n_0$,
III. Sinkende Konzentration „ $n_x = n_0 - a$,
IV. Allmähliche Erschöpfung „ $n_x (s - \sigma) = \lambda$,
V. Kurve für $n_x (s - \sigma) < \lambda$,
VI. „ „ $n_x = 0$.

Fig. 68.

Ist $n_x = c_0$, so haben wir, je nachdem $c_0 \gtreqless \frac{\lambda}{s - \sigma}$ ist, einen der bereits besprochenen Fälle.

Ist endlich $n_x = 0$, so wird lim. $c_n = -\frac{\lambda}{s}$. Dann ist

$$c_n = c_0 . \psi^n - \frac{\lambda}{s} (1 - \psi^n), \quad \text{daraus} \quad \psi^n = \frac{s . c_n + \lambda}{s . c_0 + \lambda}$$

und für den Erschöpfungspunkt ergibt sich $\psi^n = \frac{\lambda}{s . c_0 + \lambda}$, woraus man das entsprechende n logarithmisch berechnen kann.

Dasselbe Resultat erhalten wir auch, wenn $s - \sigma = 0$, also $s = \sigma$ wird, d. h. nichts nachgebessert werden kann.

Für den Erschöpfungspunkt haben wir allgemein $c_n = 0$ zu setzen:

$$\psi^n = \frac{\lambda - n_x (s - \sigma)}{c_0 . s + \lambda - n_x (s - \sigma)} . \qquad (110)$$

Da $\lambda > n_x (s - \sigma)$, so sind Zähler und Nenner positiv.

Die graphische Darstellung der Kurven ergibt sich aus Fig. 68.

C. Bei kontinuierlicher Arbeit und stetig zufliefsender Ergänzung.

Es erübrigt uns noch die Ableitung für Entwicklung feuchter Ware im kontinuierlichen Betrieb, wobei wir wieder von den einfacheren Formeln des Falles IV B ausgehen und anstatt der ganzen Arbeitseinheiten A kleinere von $\frac{A}{m}$ behandeln. An Stelle von s, σ und λ treten jetzt $\frac{s}{m}$; $\frac{\sigma}{m}$; $\frac{\lambda}{m}$: wie ersichtlich, behalten aber die Quotienten $\frac{s - \sigma}{s} = z$ und $\frac{\lambda}{s} = w$ ihren Wert unverändert bei:

$$c_{m+1} = c_m . \left(\frac{V}{V + \frac{s}{m}} \right) + \frac{n_x \cdot \frac{s - \sigma}{m} - \frac{\lambda}{m}}{V + \frac{s}{m}} =$$

$$c_{m+1} = c_m . \left(\frac{V}{V + \frac{s}{m}} \right) + \frac{n_x z \cdot \frac{s}{m} - w \cdot \frac{s}{m}}{V + \frac{s}{m}} = c_m \cdot \frac{V}{V + \frac{s}{m}} + \frac{\frac{s}{m}}{V + \frac{s}{m}} \cdot (n_x z - w).$$

Daraus erhalten wir nun die Differenzialgleichung:

$$c_m + d c_m = \frac{c_m V}{V + ds} + \frac{ds}{V + ds} \cdot (n_x z - w)$$

oder nach Multiplikation mit dem Nenner:

$$c_m V + c_m ds + V d c_m + d c_m ds = c_m V + (n_x z - w) ds;$$

$$(V + ds) d c_m = (n_x z - w - c_m) ds,$$

welche Gleichung wir auch schreiben können:

$$\frac{- d c_m}{n_x z - w - c_m} = \frac{- ds}{V + ds} . \qquad (111)$$

Daraus folgt: $$\int_0^m \frac{- d c_m}{n_x z - w - c_m} = \int_0^s \frac{- ds}{V + ds} = \int_0^s \frac{- ds}{V},$$

was, ausgeführt, gibt:

$$\text{log. nat.} (n_x . z - w - c_m) - \text{log. nat.} (n_x z - w - c_0) = - \frac{s}{V};$$

$$\frac{n_x z - w - c_m}{n_x z - w - c_0} = e^{-\frac{s}{V}} \qquad (112)$$

Nun ist aber c_m für $m \cdot \left(\frac{1}{m}\right)$ Einheiten gleich c_1, und wenn man zur Vereinfachung $e^{-\frac{s}{V}} = \varepsilon$ setzt und $(n_x z - w) \cdot (1 - \varepsilon) = C_6$ als Konstante nennt:

$$n_x z - w - c_m = (n_x z - w - c_0) \cdot \varepsilon;$$

$$c_1 = c_0 \cdot \varepsilon + (n_x z - w) \cdot (1 - \varepsilon) = c_0 \cdot \varepsilon + C_6.$$

Daraus läßt sich durch Wiederholung ableiten:

$$c_2 = c_1 \cdot \varepsilon + (n_x z - w) \cdot (1 - \varepsilon) = c_1 \cdot \varepsilon + C_6,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$c_n = c_{(n-1)} \cdot \varepsilon + (n_x z - w) \cdot (1 - \varepsilon) = c_{n-1} \cdot \varepsilon + C_6$$

und durch Substitution und Summierung der Reihe in bekannter Weise:

$$c_n = c_0 \cdot \varepsilon^n + (n_x z - w) \cdot (1 - \varepsilon^n)$$

$$c_n = c_0 \cdot e^{-\frac{n \cdot s}{V}} + \left(n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s} - \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{n \cdot s}{V}}\right), \tag{113}$$

welche Formel auch hier durch direkte Integration von $\int\limits_{s=0}^{s=n \cdot s} \frac{ds}{V}$ erhalten werden kann.

$$n_x = \frac{s}{s - \sigma} \cdot \left(\frac{\lambda}{s} + \frac{c_n \cdot e^{\frac{n \cdot s}{V}} - c_0}{e^{\frac{n \cdot s}{V}} - 1}\right). \tag{114}$$

$$e^{\frac{n \cdot s}{V}} = \frac{c_0 + w - n_x z}{c_m + w - n_x z} = \frac{c_0 \cdot s + \lambda - n_x (s - \sigma)}{c_n \cdot s + \lambda - n_x (s - \sigma)}; \tag{115}$$

$$n = \frac{V}{s} \cdot \frac{\log. (c_0 + w - n_x \cdot z) - \log. (c_n + w - n_x \cdot z)}{\log. e}. \tag{115 a}$$

Für $\sigma = 0$ erhalten wir daraus Fall III C, für $\lambda = 0$ ebenso Fall II C.

Die weitere Diskussion der Formeln ergibt als Grenzwert für $n = \infty$, lim. $c_n = n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s} - \frac{\lambda}{s}$.

Damit die Stärke konstant bleibt, muß

$$c_n = c_0 \text{ sein, dann ist } n_0 = c_0 \cdot \frac{s}{s - \sigma} + \frac{\lambda}{s - \sigma}, \tag{116}$$

welche Formel mit der für Fall IV B abgeleiteten Gleichung (109) übereinstimmt. Ist n_x abweichend von n_0, so gelten bezüglich der Veränderung der Konzentration dieselben Gesetze wie bei IV B und auch die erhaltenen Kurven stimmen mit den dort abgebildeten (Fig. 68) überein, so daß eine Wiederholung überflüssig ist. Bei $n_x < \frac{\lambda}{s - \sigma}$ haben wir einen Erschöpfungspunkt, für den $e^{\frac{n \cdot s}{V}} = \frac{c_0 \cdot s + \lambda - n_x (s - \sigma)}{0 + \lambda - n_x (s - \sigma)}$, wobei Zähler und Nenner, da $\lambda > n_x (s - \sigma)$ ist, positive Werte haben. Setzen wir $n_x = 0$ oder $s = \sigma$,

so haben wir den Fall einer Erschöpfung ohne Nachbesserung bei konstantem Volumen; es ist dabei

$$c_n = \frac{c_0 + \frac{\lambda}{s}}{e^{\frac{n \cdot s}{V}}} - \frac{\lambda}{s} \tag{117}$$

und für $c_n = 0$ ist $e^{\frac{n \cdot s}{V}} = \frac{c_0 \cdot s + \lambda}{\lambda} = c_0 \cdot \frac{s}{\lambda} + 1$; daraus wird

$$n = \frac{V}{s} \cdot \frac{\log.(c_0 \cdot s + \lambda) - \log. \lambda}{\log. e} \tag{118}$$

Versucht man jedoch in den Formeln $s = 0$ zu setzen, so werden alle Ausdrücke unbestimmt.

Die unter dem IV. Falle entwickelten Formeln gelten z. B. für das Entwickeln diazotierter Färbungen oder für die Fixierung von Beizen in feuchtem Zustande, z. B. tannierter Ware im Brechweinsteinbad oder in Eisenbeize.

Resumé über den IV. Fall.

Wir bringen die Gleichungen wieder in eine möglichst übereinstimmende Form:

IV A:
$$c_n = n_x \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V \cdot s} - \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V \cdot s} +$$
$$+ \left(c_0 - n_x \cdot \frac{(V+\sigma) \cdot (s-\sigma)}{V \cdot s} + \lambda \cdot \frac{V+\sigma-s}{V \cdot s}\right) \cdot \left(\frac{V+\sigma}{V+\sigma-s}\right)^{-n}.$$

IV B:
$$c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} - \frac{\lambda}{s} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} + \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \left(\frac{V+s}{V}\right)^{-n}.$$

IV C:
$$c_n = n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} - \frac{\lambda}{s} + \left(c_0 - n_x \cdot \frac{s-\sigma}{s} + \frac{\lambda}{s}\right) \cdot \left(e^{\frac{s}{V}}\right)^{-n}.$$

Für die Erhaltung konstanter Stärke ist bei IV B und IV C: $n_0 = \frac{c_0 \cdot s + \lambda}{s - \sigma}$, bezw. die beim Nachbessern verbrauchte Substanzmenge: $n_0 \cdot (s - \sigma) = c_0 \cdot s + \lambda$, also unabhängig vom Volumen der Standflotte V und proportional zu s; je kleiner s, um so vorteilhafter arbeitet man. Dagegen ist bei IV A die Menge n_0 bezw. $n_0 \cdot (s - \sigma)$ abhängig vom Volumen V:

$$n_0 \cdot (s-\sigma) = c_0 \cdot s \cdot \left(\frac{V}{V+\sigma}\right) + \lambda \cdot \left(\frac{V+\sigma-s}{V+\sigma}\right);$$

da beide Glieder Koeffizienten haben, die kleiner als 1 sind, so ist n_0 bei nachträglicher Ergänzung kleiner als bei gleichzeitiger; um den Einfluß von V klarer beurteilen zu können, schreiben wir:

$$n_0 \cdot (s-\sigma) = c_0 \cdot s \cdot \frac{1}{1+\frac{\sigma}{V}} + \lambda - \lambda \cdot \frac{s}{V+\sigma},$$

woraus ersichtlich ist, daß mit abnehmendem V der Nenner des ersten Bruches wächst, der Wert von $c_0 \cdot s \cdot \frac{V}{V+\sigma}$ also abnimmt; ebenso nimmt der Nenner des 3. Gliedes ab und somit der subtraktive Faktor zu, so

daß beide den Wert von $n_0 \,.\, (s - \sigma)$ vermindern; wie leicht begreiflich, ist derselbe auch proportional zu s, also je knapper das Volumen der Standflotte bemessen ist und je schärfer man die austretende Ware entwässert, um so sparsamer wird man arbeiten, wenn der Überschuß $J_n - \lambda$ durch Auswaschen verloren geht.

Herstellung von Schattierungen und Ombrés.

Bezüglich dieser Artikel kann auf das bei Besprechung des III. Falles hierüber Gesagte verwiesen werden; häufiger kann jedoch die Schwierigkeit eintreten, daß man n_x mit Rücksicht auf die beschränkte Löslichkeit und das reduzierte Volumen $s - \sigma$ nicht so groß machen kann, wie es die Rechnung verlangt, oder daß $\sigma \geqq s$ ist. In allen diesen Fällen wird man bei Behandlung jeder Einheit ein Volumen u entziehen, worauf man mit $(s + u - \sigma)$ nachbessern kann.

Wir erhalten dann für die Nachbesserung folgende Formeln:

IV A:
$$n_x = \frac{V \,.\, (s + u') \left[c_n + \lambda \cdot \frac{V - s - u' + \sigma}{V \,.\, (s + u')} - \left(c_0 + \lambda \cdot \frac{V - s - u' + \sigma}{V \,.\, (s + u')} \right) \cdot (\pi')^n \right]}{(V + \sigma) \,.\, (s + u - \sigma) \,.\, [1 - (\pi')^n]};$$
$$\pi' = \frac{V - s - u' + \sigma}{V + \sigma}. \qquad (119)$$

IV B:
$$n_x = \frac{s + u''}{s + u'' - \sigma} \cdot \frac{c_n - c_0 \,.\, (\psi')^n}{1 - (\psi')^n} + \frac{\lambda}{s + u'' - \sigma};$$
$$\psi' = \frac{V}{V + s + u''}. \qquad (120)$$

IV C:
$$n_x = \frac{s + u'''}{s + u''' - \sigma} \cdot \frac{c_n \,.\, (\varepsilon')^n - c_0}{(\varepsilon')^n - 1} + \frac{\lambda}{s + u''' - \sigma};$$
$$\varepsilon' = e^{\frac{s + u'''}{V}}. \qquad (121)$$

Nach diesen Gleichungen kann man, wenn der Wert für u gewählt ist, n_x rechnen; zur allgemeinen Auflösung nach u eignen sich dieselben nicht.

Handelt es sich um Einhaltung der konstanten Stärke, so vereinfachen sich die Formeln:

IV A:
$$n_{max.} = \frac{c_0 \,.\, V \,.\, (s + u') + \lambda \,.\, (V - s - u' + \sigma)}{(V + \sigma) \,.\, (s + u' - \sigma)} \text{ und daraus}$$
$$u' = \frac{c_0 \,.\, V \,.\, s + \lambda \,.\, (V + \sigma - s) - n_{max.} \,.\, (V + \sigma) \,.\, (s - \sigma)}{n_{max.} \,.\, (V + \sigma) + \lambda - c_0 \,.\, V}. \qquad (122)$$

IV B und IV C:
$$n_{max.} = \frac{c_0 \,.\, (s + u'') + \lambda}{s + u'' - \sigma};$$
$$u'' = \frac{c_0 \,.\, s + \lambda - n_{max.} \,.\, (s - \sigma)}{n_{max.} - c_0}. \qquad (123)$$

Hiermit können wir die theoretische Betrachtung der einzelnen Fälle schließen und uns der Anwendung auf in der Praxis vorkommende Prozesse zuwenden.

Anwendungen und praktische Beispiele.

Was nun die Anwendung der Formeln auf Fälle im Gebiete der Praxis betrifft, so ist hierbei zu beachten, daß dabei meist neben den Vorgängen der Entwicklung (III u. IV) auch Imprägnierungs-Erscheinungen (I u. II) mitlaufen; man ist nur sehr selten imstande, einen wirksamen Körper ohne Benutzung eines anderen Mittels als Wasser in Lösung zu bringen, und oft bildet sich auch bei der Reaktion ein lösliches Nebenprodukt.

Wenn wir z. B. mit Gerbstoff gebeizte Ware durch eine Lösung von basischem Tonerdesulfat passieren, fixiert sich auf der Faser ein Gerbstoff-Tonerdelack, während die Säure sich im Bade anhäuft, so daß schließlich ein saures Sulfat in der Lösung ist, das überhaupt keine Tonerde mehr abgibt. Für Al_2O_3 hat also λ einen positiven Wert, für die die entsprechende SO_3 ist es aber gleich 0; wir können jedoch c_a für Al_2O_3 und für SO_3 getrennt berechnen und kontrollieren, in welchem Verhältnisse beide stehen. Sofern es nicht mehr möglich ist, durch eine relativ stärker basische Nachbesserung das Molekular-Verhältnis zwischen Al_2O_3 und SO_3 in den gewünschten Grenzen zu halten, muß die Ergänzung in 2 Komponenten: basisches Sulfat einerseits, ein Alkali (Soda, Lauge) andererseits, zerlegt werden. Zu dem vom Abstumpfen der Lösung von Tonerdesulfat mit Soda herrührenden Glaubersalz kommen auf diese Weise immer neue Mengen dazu, wodurch die Dichte zunimmt, so daß die in der Praxis beliebte Methode, die Dichte mit dem Aräometer nach Graden Beaumé zu kontrollieren, gar keine Gewähr für den richtigen Zustand der Flotte bietet.

Bei Behandlung einer kalk- oder eisenhaltigen Beize in einer gewöhnlichen alkalischen Alizarinlösung wird das Alizarin herausgezogen, hat also ein $\lambda > 0$, während sich das Alkali im Bade ansammelt, da für letzteres $\lambda = 0$, bis es schließlich nicht nur das Anfärben verzögert und erschwert, sondern sogar abziehend auf den Ölgrund der Beize wirkt. In diesem Falle wird wieder eine Korrektur des frei werdenden Alkalis durch Zusatz verdünnter Säure notwendig sein, um fortlaufend gleichmäßige Färbungen zu erzielen.

Beim Entwickeln diazotierter Färbungen mit Naphtholnatrium wird das Naphthol gebunden, während das zum Lösen benutzte Ätznatron im Bade zurückbleibt und schließlich bewirken kann, daß anstatt der Naphthol-Kupplung die Alkali-Entwicklung (Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl) eintritt, wodurch man z. B. bei Primulin anstatt des gewünschten Rot ein Gelb oder bei Diazobrillantschwarz anstatt Blauschwarz ein Gelbbraun erhält. Durch entsprechend berechnete Korrektur mit Säure läßt sich dies verhüten.

Bei der Bildung von Azokörpern aus Naphtholnatrium und sauren Diazokörpern entstehen gleichzeitig $NaCl$, Na_2SO_4 oder $NaC_2H_3O_2$, welche Salze sich in der Standflotte anhäufen.

Die meisten Farbstoffe sowie auch viele Entwickler sind nun aber in konzentrierten Salzlösungen schwer löslich oder unlöslich, und es kann somit ein Moment kommen, wo dieses Aussalzen eintritt und die Ware nicht nur durch den Mangel an gelöstem Farbstoff, sondern auch durch Anhaften der ausgeschiedenen, ausgesalzten Farbstoffteilchen an einzelnen Stellen fleckig und unbrauchbar wird. Dieser Zeitpunkt bezw. das entsprechende n läßt sich jedoch durch Einsetzen des experimentell ermittelten Grenzwertes $c_{max.}$ für das betreffende Salz berechnen, und man wird die Flotte dann eben noch vor Eintritt dieses kritischen Punktes erneuern, ehe man durch die Meldung des Arbeiters, daß die Flotte „ausgeschieden" und die Ware total fleckig und verdorben sei, daran erinnert wird.

In Fällen, bei denen auf die Passage sofort ein Trocknen folgt, hat man auch zu berücksichtigen, daß hierbei eine mit kristallisierbaren Salzen überladene Faser spröd und brüchig wird, und daß durch die Spitzen der Kristalle die Zellwandung durchstochen und zerrissen und die Festigkeit beeinträchtigt werden kann, selbst wenn eine chemische Einwirkung auf die Faser ausgeschlossen ist; man wird also auch hier nicht das wachsende c_n der diversen neutralen Salze vergessen dürfen.

Endlich kommen wir in der Praxis auf Fälle, bei denen λ einen negativen Wert hat, d. h. die Faser gibt Substanz an das Bad ab, anstatt solche zu entziehen. Dieser Fall tritt ganz allgemein dann ein, wenn man Ware, die pro Einheit λ lösliche Substanz enthält, nochmals passiert, sei es, um eine bessere Egalität anzustreben, sei es, um sie wiederholt dem Trockenprozess unterwerfen zu können, oder endlich auch, um sie auszuwaschen. Betrachten wir zunächst den ersten Fall: Die Ware wurde zuerst durch eine Lösung von c_0 pro Liter passiert und enthält pro Einheit $\lambda = s \cdot c_0$; beim 2. Passieren durch eine gleichstarke Lösung wird sie $-\lambda = -c_0 \cdot s$ abgeben und dafür wieder $c_0 \cdot s$ mitnehmen. Die Substanzmenge in der 2. Standflotte war anfangs $N_0 = V \cdot c_0$, sie steigt auf $N_0 + c_0 \cdot s$ im Volumen $V + s$ und sinkt wieder auf $N_1 = N_0$ im Volumen V; wenn s bei beiden Passagen gleich ist, braucht man weder im Volumen noch in der Substanz eine Nachbesserung. Stimmen jedoch die mitgeführten Volumteile nicht überein, z. B. bringt die Ware $\lambda = c_0 \cdot \sigma$ mit, so wird $P_1 = N_0 + c_0 \cdot \sigma$ im Volumen $V + \sigma$, $c_0' = \frac{c_0 \cdot V + c_0 \cdot \sigma}{V + \sigma} = c_0$; davon nimmt die Ware mit sich $\varDelta_1 = c_0' \cdot s = c_0 \cdot s$ und es bleibt $R_1 = N_0 + c_0 \cdot \sigma - c_0 \cdot s = N_0 - c_0 (s - \sigma)$ im Volumen $V - (s - \sigma)$, so daß die Nachbesserung ersetzen muß:

$$n_0 (s - \sigma) = c_0 (s - \sigma); \; n_0 = c_0.$$

Ist $s < \sigma$, so wird die Differenz negativ, d. h. es läuft dann bei jeder Einheit ein Volumen $\sigma - s$ Flüssigkeit über.

In beiden Fällen haben wir aber keine Konzentrationsänderung, es findet also tatsächlich ein Egalisieren der imprägnierten Ware statt.

Ein gar nicht so selten vorkommender Fall ist jener, daß eine Partie Ware irrtümlich mit einer zu starken oder zu schwachen Beize imprägniert wurde; anstatt diese nun auszuwaschen, dann nochmals zu trocknen und frisch zu beizen, kann man durch entsprechende Berechnung der Konzentration und Nachbesserung eines zweiten Beizenbades diesen Fehler in sparsamster Weise leicht und rasch korrigieren.

Die Ware enthält pro Einheit $c_0 . \sigma$ Substanz und soll enthalten g; es muß demnach die Konzentration des 2. Bades γ sein, so daß $\gamma . s = g$ wird. Nehmen wir kontinuierlichen Betrieb an, so ist $\lambda = - c_0 . \sigma$, lim. $c_n = n_x \frac{s - \sigma}{s} - \frac{\lambda}{s}$ (nach Formel 113), somit $\gamma = n_x \frac{s - \sigma}{s} + c_0 \cdot \frac{\sigma}{s}$ und daraus $n_x = \frac{s . \gamma - \sigma . c_0}{s - \sigma}$; der Zähler ist nichts anderes als die Differenz zwischen der gewünschten und der vorhandenen Beizenmenge pro Einheit, der Nenner die Größe der praktisch möglichen Nachbesserung. Wenn nun aber $s . \gamma < c_0 . \sigma$ sein soll, so ist der Zähler negativ; da man aber n_x nicht kleiner wie 0 machen kann, so wird man, wenn dies eintritt, ebenso auch, wenn $\sigma \geqq s$ ist, den Ausweg benutzen, anstatt s die Summe $s + u$ zu setzen, so daß hierdurch

$$n_x = \frac{(s + u)\gamma - c_0 . \sigma}{s + u - \sigma},$$

wobei man u stets so groß wählen kann, daß Zähler und Nenner positive Werte haben; für $n_x = 0$ ist $(s + u) . \gamma - c_0 . \sigma = 0$, daraus $u = \frac{c_0 . \sigma - s . \gamma}{\gamma}$, welche Gleichung dort, wo $c_0 . \sigma > s . \gamma$ ist und n_x negativ wurde, für u einen positiven Wert gibt: ist nun auch $s = \sigma$, so erhalten wir für n_x nicht ∞, sondern $n_x = \frac{s . \gamma + u . \gamma - c_0 . s}{u}$, woraus man nach Bedarf z. B. n_x als zulässiges Maximum wählen und u rechnen kann: $u = \frac{s(\gamma - c_0)}{n_{max.} - \gamma}$. Für $n_x = 0$ wird dann $u = \frac{s(c_0 - \gamma)}{\gamma}$.

Die praktische Ausführung besteht darin, daß man z. B. die Ware auf der Beizmaschine nur leicht ausquetscht, so daß sie pro Einheit $(s + u)$ Volumteile mitnimmt und den Überschuß u durch ein folgendes schärferes Quetschen oder Schleudern entfernt, oder man läßt während der Passage pro Einheit u weglaufen, so daß man mit $s + u$ ergänzen kann.

Ganz anders stellt sich aber die Sache, wenn man die getrocknete Ware zum 2. Male passiert; dann ist $\sigma = 0$, $\lambda = - c_0 . s_1$ und wir haben die Formeln des III. Falles anzuwenden. Bezeichnen wir die Konzentration des 2. Beizbades mit γ, so ist bei kontinuierlichen Betrieb (nach Formel 74) lim. $\gamma_n = n_x + c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2}$, wobei s_1 für die erste, s_2 für die zweite Beizung gilt; damit nun aber das 2. Beizenbad konstante Stärke γ_0 behält, muß $n_x = \gamma_0 - c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2}$ sein. Sind s_1 und s_2 gleich, so vereinfacht sich der Ausdruck noch weiter in $n_x = \gamma_0 - c_0$; wenn endlich $\gamma_0 = c_0$ sein und bleiben soll, so wird $n_x = 0$, d. h. man hat nur das Volumen mit Wasser zu ergänzen, die nötige Substanz wird von der Ware mitgebracht. Ist

$\gamma < c_0$, so wäre n_x negativ; man muß dann wieder s_1 und s_2 so wählen, daß $\gamma_0 = c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2}$, damit $n_x = 0$; um nun aber nicht mehr als erforderlich von der Lösung in der Ware zu haben, setzt man $s_2 = s + u$, wobei s in der Ware bleibt und der Überschuß u entfernt wird, wie im vorigen Beispiele.

Würde man aber, wie dies in der Praxis sehr häufig vorkommt, $\gamma_0 = c_0$ machen und mit $n_x = c_0$ nachbessern, so erhält man (nach Formel 74):

$$c_n = c_0 + c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2} + \left(c_0 - c_0 - c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2}\right) \cdot e^{-\frac{n \cdot s_2}{V}} = c_0 \cdot \frac{s_2 + s_1}{s_2} - c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2} \cdot e^{-\frac{n \cdot s_2}{V}}$$

und wenn $s_2 = s_1$ und $n = \infty$, so ist lim. $c_n = 2\,c_0$. Die Konzentration steigt allmählich bis aufs Doppelte und damit steigt auch die aufgenommene Menge $c_n \,.\, s_2$: dies ist ein Fehler, der in der Praxis im Bestreben, eine recht gute Egalität zu erzielen, sehr oft gemacht wird; man erhält eine richtige Ombré-Beize, was sich aber erst nach dem Ausfärben zeigt. Da man die Egalität der sogar 2 mal gebeizten Ware meist als über jeden Zweifel erhaben hält, wird die Ursache der ungleichmäßigen Färbungen dann in allen anderen Manipulationen gesucht, nur nicht beim Beizen.

Ist durch chemische Veränderungen beim Trocknen schon ein Teil der Substanz unlöslich geworden, so ist λ kleiner als $c_0 \,.\, s_1$, aber $\gamma_0 = c_0$ und $n_x = c_0$ ist nur dann richtig, wenn wirklich $\lambda = 0$ ist; nur dann erzielt man durch 2 maliges Beizen auch tatsächlich eine doppelt so starke Beizung der Faser, anderenfalls würde man diese Stärke erst nach ∞ vielen Einheiten erreichen.

Man sieht ferner aus der Formel $n_x = \gamma_0 - c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2}$, daß es nicht möglich ist, γ_0 kleiner als c_0 zu halten, wenn man nicht mit einem Verlust u arbeiten will: ein Beispiel dafür finden wir in der Rotfärberei, wo man mit Ölbrühen unter Zusatz von Soda oder Pottaschelösung arbeitet; während die Ölverbindungen durch das Trocknen mehr oder weniger vollständig wasserunlöslich werden, bleiben natürlich die eingetrockneten Karbonate wasserlösliche Körper und bewirken in den folgenden Brühen eine beträchtliche Erhöhung der Konzentration, besonders wenn $\gamma_0 < c_0$ und $n_x > 0$ ist: nehmen wir z. B. $\gamma_0 = \frac{c_0}{2}$; $n_x = \gamma_0$; $s_1 = s_2$, so wird für gleichzeitige Ergänzung (Fall III B, Formel 67)

$$\text{lim. } \gamma_n = n_x - \frac{\lambda}{s} = \gamma_0 + c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2} = 3\,\gamma_0,$$

d. h. die Konzentration steigt allmählich aufs 3 fache der Anfangsstärke; selbst wenn $n_x = 0$, wird noch lim. $\gamma_n = c_0 = 2\,\gamma_0$, d. h. Verdoppelung eintreten.

Diese zunehmende Konzentration der Pottaschebrühen hat natürlich zur Folge, daß einerseits das passierte Garn entsprechend mehr Karbonat aufnimmt, andererseits kann durch das immer stärker werdende Alkali auch schon fixiertes Öl wieder gelöst und von der Faser abgezogen werden.

im Verlauf der ihrem Wesen nach bisher noch nicht genügend bekannten Oxydationsvorgänge beim Trocknen können dadurch innerhalb der Partie Unterschiede auftreten, welche sich im fertigen Garn durch Differenzen in Nuance, Egalität und Echtheit, mitunter sogar in der Festigkeit äußern, und denen nicht anders abzuhelfen ist, als indem man ihre Ursache dort sucht, wo sie sich durch Rechnung und Experiment feststellen läßt. Wenn man durch entsprechende Änderungen der Arbeitsweise diese Ursachen beheben kann, sind auch die schädlichen Folgewirkungen zu vermeiden.

Eine weitere Operation der Rotfärberei sind die sogen. Wasserzüge, bei denen das immer noch Pottasche-haltige Garn durch Wasser passiert und nochmals getrocknet wird. Da aber das Karbonat hierbei in Lösung geht, ist die Standflotte nur so lange reines Wasser, als sie unbenutzt ist; schon nach der ersten Passage ist sie eine schwache Pottaschelösung, deren Konzentration fortwährend steigt. Setzen wir $\gamma_0 = 0$, $n_x = 0$, so ist lim. $\gamma_n = 0 + c_0 \cdot \frac{s_1}{s_2}$, und wenn $s_1 = s_2$, so ist lim. $\gamma_n = c_0$, d. h. die Konzentration des „Wassers“ nähert sich jener der vorhergehenden Pottaschebrühe; wenn man gleichmäßig arbeiten will, muß man $\gamma_0 > 0$ nehmen und $s_2 = s + u$ machen, wobei man u durch Schleudern beseitigt oder die ganze Menge durch Auswaschen entfernt, wie es bisweilen beim Auslaugen geschieht.

Sehr nützlich erweisen sich die Formeln III auch zur Beurteilung der von diversen Farbenfabriken veröffentlichten Rezepten zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, indem in vielen dieser Vorschriften ganz ungenügende Nachbesserungen angegeben sind, sei es, um die Interessenten durch eine recht billig scheinende Kalkulation und geringen Materialien-Verbrauch für das empfohlene Produkt und Verfahren zu gewinnen, sei es, weil die betreffenden Autoren auf Grund von Versuchen mit wenigen Pfunden Garn oder einigen Metern Stoff aus Mangel an diesbezüglichen Erfahrungen und Beobachtungen glaubten, durch entsprechende Multiplikation der Mengen zu Rezepten zu gelangen, die für beliebig große Posten Ware gültig sind. Die Folge der zu schwachen Nachbesserungen ist ein ziemlich rasches Sinken der Konzentration der Standflotten. Das auf der Faser sitzende Naphtholnatrium ist nun aber ein wasserlöslicher Körper und daher muß die Flüssigkeitsmenge, welche die Faser netzt und sie unmittelbar umgibt und berührt, genügend viel Diazokörper enthalten, um das Naphtholnatrium während des Netzens gleichzeitig durch Überführung in den unlöslichen Azofarbstoff zu fixieren. Ist dies nicht der Fall, so wird das Naphtholnatrium rasch herausgelöst und der Farblack mehr oder weniger im Bade anstatt auf der Faser erzeugt. Der Verbrauch an Diazokörper wird hierdurch zwar nicht kleiner, wohl aber wird die Faser immer lichter und magerer gefärbt.

Die Nuance des Paranitranilin-Naphthol-Farbstoffes geht hierbei vom satten Ponceau erst in ein Mennige-, dann weiter in ein Orangerot und endlich in ein schmutziges Lachsrosa über; da es aber beim Passieren

nicht zu vermeiden ist, daß einzelne Stellen mehr, andere weniger Brühe bekommen, so treten diese Schattierungen nicht nur bei den aufeinanderfolgenden Posten hintereinander, sondern in einem Posten auch nebeneinander auf, wodurch die Ware total fleckig und unbrauchbar wird.

Durch eine entsprechende Kontrolle der Rezepte mit Hilfe der Rechnung auf Grund unserer Formeln ist man nun aber leicht in der Lage, sich ein Urteil über die Möglichkeit zu bilden, nach einem empfohlenen Rezepte im großen zu arbeiten, wodurch man oft Zeit und Ware für Versuche erspart und Störungen des Betriebes durch aussichtslose Versuche vermeidet.

Zum Färben von Nitranilinrot auf Garn mit Hilfe von „Azophorrot" der Farbwerke Höchst legte ich folgende Verhältnisse zugrunde:

Die Beize enthält 22 g Beta-Naphthol pro Liter, davon bleibt nach dem Schleudern pro 2 Pfd. $^1/_2$ l Beize mit 11 g Naphthol im Garn, das beim Kuppeln $\frac{138}{144} \cdot 11 = 10{,}54$ g Paranitranilin verbraucht, also $\lambda = 10{,}54$; die Anfangsstärke $c_0 = 14$ g diazotiertes Nitranilin pro Liter, das Volumen $V_0 = 25$ Liter, $s = {}^3/_4$ l pro 2 Pfd.

Dann ergibt unsere Formel (65) für n_0:

$$n_0 = 14 + \frac{10{,}54}{0{,}75} \cdot \frac{25 - 0{,}75}{25} = 27{,}63 \text{ g Nitranilin.}$$

Ich empfahl als praktisches Verhältnis 28 und konnte mich oftmals von der Richtigkeit der Rechnung überzeugen, indem ich bis 1000 Pfd. Garn hintereinander passieren ließ, ohne zwischen Anfang und Ende einen Unterschied zu finden.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik gab für ihr Nitrosamin folgendes Rezept heraus:

Die Beize enthält 20—25 g Beta-Naphthol pro Liter; man soll so schleudern, daß 50 Pfd. Garn nachher 74—80 Pfd. wiegen, was praktisch einer Gewichtszunahme von 50—60 % entspricht; 2 Pfd. Garn enthalten somit 10 bezw., wenn man für die stärkere Beize das schwächere Schleudern annimmt 15 g Beta-Naphthol; die entsprechenden Werte für λ sind dann $\lambda_1 = 0{,}958 . 10 = 9{,}58$, $\lambda_2 = 0{,}958 . 15 = 14{,}37$ g. Das Entwicklungsbad soll enthalten 3060—3675 g Nitrosamin in Teig in 34 l entsprechend 15—18 g diazotiertem p-Nitranilin pro Liter (laut Analyse). Die Standflotte besteht aus 15 l Wasser und 15 l dieser Nitrosaminlösung, von welcher für je 2 Pfd. Garn mit $^3/_4$ l nachzubessern ist, also $V = 30$, $s = 0{,}75$ und $c_0 = 7{,}5$ bezw. 9. Betrachten wir zuerst die schwächere Dosierung: $n_0' = 7{,}5 + \frac{9{,}58}{0{,}75} \cdot \frac{29{,}25}{30} = 7{,}5 + 12{,}45 = 20{,}95 = 21$. Anstatt einer Nachbesserungsstärke von 21 g Nitranilin pro Liter haben wir aber nur 15; da $n_x > \frac{\lambda}{s}$, d. h. $15 > 12{,}77$, so findet noch keine totale Erschöpfung statt; nachdem die Vorschrift für 50 Pfd. Garn lautet und je 2 Pfd. passiert werden, rechnen wir c_{25}. Wir brauchen dazu die Formel (62):

$$c_n = c_0 \cdot \varphi^n + \left(n_x - \lambda \cdot \frac{\varphi}{s}\right) \cdot (1 - \varphi^n).$$

$\varphi = 0{,}975$	$\log. \varphi = 0{,}989005 - 1$	$1 - \varphi = 0{,}025$
$\varphi^{25} = 0{,}531$	„ $\varphi^{25} = 0{,}725125 - 1$	$1 - \varphi^{25} = 0{,}469$
$\varphi^{50} = 0{,}282$	„ $\varphi^{50} = 0{,}450250 - 1$	$1 - \varphi^{50} = 0{,}718$
$\varphi^{100} = 0{,}080$	„ $\varphi^{100} = 0{,}900500 - 2$	$1 - \varphi^{100} = 0{,}920.$

$$c_n = 7{,}5 \,.\, \varphi^n + \left(15 - \frac{9{,}58}{0{,}75} \cdot 0{,}975\right) \cdot (1 - \varphi^n),$$
$$= 7{,}5 \,.\, \varphi^n + 2{,}56 \,.\, (1 - \varphi^n) = 2{,}56 + 4{,}94 \,.\, \varphi^n.$$

Wir brauchen nun bloß für φ^n die obigen Werte einzusetzen und finden:

$c_0 = 7{,}5$ g.
$c_{25} = 5{,}17$ „
$c_{50} = 3{,}95$ „
$c_{100} = 2{,}85$ „

Nachdem nun bereits $c_0 = 7{,}5$ sehr klein gewählt ist und davon noch $1/_3$ bis c_{25} verloren geht, ist es erklärlich, daß die erzielten Resultate nicht befriedigen konnten.

Bei der stärkeren Dosierung, zu der man naturgemäß greift, wenn die schwache Beize eine allzu magere Farbe ergeben hat, zeigt sich nun folgendes:

$$n_0'' = 9 + \frac{14{,}37}{0{,}75} \cdot 0{,}975 = 9 + 18{,}68 = 27{,}7 \text{ g}.$$

Nachdem wir aber nur $n_x = 18$ haben, so ist die Nachbesserung ebenfalls ungenügend; da $\frac{\lambda}{s} = 19{,}16$, so haben wir hier sogar einen Fall, wo $n_x < \frac{\lambda}{s}$, d. h. wo totale Erschöpfung eintritt:

$$c_n = 9 \,.\, \varphi^n + (18 - 18{,}68) \,.\, (1 - \varphi^n) = 9{,}68 \,.\, \varphi^n - 0{,}68.$$

Da φ dasselbe geblieben ist, so finden wir leicht:

$$c_{25} = 4{,}46,$$
$$c_{50} = 2{,}05,$$
$$(c_{100} = -0{,}106);$$

es ist also schon nach 25 kg die Konzentration auf die Hälfte gesunken; da c_{100} schon negativ wäre, liegt der Erschöpfungspunkt zwischen 50 und 100; wir finden dafür nach Formel (66) für $c_n = \frac{\lambda}{V} = 0{,}479$:

$$\varphi^n = \frac{\lambda - n_x \,.\, s}{\lambda \,.\, \varphi + s\,(c_0 - n_x)} = \frac{14{,}37 - 13{,}5}{14{,}011 - 6{,}75} = \frac{0{,}87}{7{,}261}, \quad \text{daraus } n = 84.$$

Nach Passage von 84 kg ist $c_n = 0{,}48$.

Die Resultate sind noch schlechter als bei der schwächeren Beize; die Versuche, welche nach diesen Vorschriften gemacht wurden, ergaben daher überall Mißerfolge.

Als die Elberfelder Farbenfabriken ihr Nitranilin S als nominell 50 %iges saures Sulfat auf den Markt brachten, wurde dazu folgendes Verfahren gegeben:

Die Beize enthält 1 kg Beta-Naphthol in 75 l oder 13,47 g pro Liter und soll auf 100 % geschleudert werden, so daß wir pro 2 Pfd.

Garn 1 l Beize zu rechnen haben; $\lambda = 0{,}958 \,.\, 13{,}47 = 12{,}933$ g Nitranilin.

Die Entwicklungsbrühe soll enthalten:

1,500 kg Nitranilin S = 750 g Base in 75 l.

Die Standflotte V besteht aus 25 l Lösung, so daß also $c_0 = 10$ g; zur Nachbesserung dient je $s = 1$ l Lösung, also $n_x = 10$, $\varphi = \frac{24}{25} = 0{,}96$, $n_0 = 10 + 12{,}93 \,.\, 0{,}96 = 10 + 12{,}4 = 22{,}4$, so daß also die Nachbesserung viel zu schwach ist: $n_x < \frac{\lambda}{s}$, also tritt ebenfalls totale Erschöpfung ein.

$$c_n = 10\,\varphi^n + (10 - 12{,}4) \,.\, (1 - \varphi^n) = 12{,}4\,\varphi^n - 2{,}4.$$

			$c_0 = 10$
log.	$\varphi = 0{,}982\,271 - 1$	$\varphi = 0{,}96$	$c_1 = 9{,}5$
„	$\varphi^5 = 0{,}911\,355 - 1$	$\varphi^5 = 0{,}815$	$c_5 = 7{,}7$
„	$\varphi^{10} = 0{,}822\,710 - 1$	$\varphi^{10} = 0{,}665$	$c_{10} = 5{,}8$
„	$\varphi^{15} = 0{,}734\,065 - 1$	$\varphi^{15} = 0{,}542$	$c_{15} = 4{,}3$
„	$\varphi^{20} = 0{,}645\,420 - 1$	$\varphi^{20} = 0{,}442$	$c_{20} = 3{,}1$
„	$\varphi^{25} = 0{,}556\,775 - 1$	$\varphi^{25} = 0{,}360$	$c_{25} = 2{,}0$
„	$\varphi^{30} = 0{,}468\,130 - 1$	$\varphi^{30} = 0{,}294$	$c_{30} = 1{,}2$
„	$\varphi^{40} = 0{,}290\,840 - 1$	$\varphi^{40} = 0{,}195$	$c_{40} = 0$
„	$\varphi^{50} = 0{,}113\,550 - 1$	$\varphi^{50} = 0{,}130$	$(c_{50} = -0{,}8$

Die Konzentration fällt so rasch, daß knapp 20 Pfd. auf dem Bade entwickelt werden können, und selbst dabei hat man schon die geschilderte „Schattierung“. Für den Erschöpfungspunkt $c_n = 0{,}52$ ist $\varphi^n = \frac{2{,}93}{12{,}41}$ und $n = 35{,}4$, d. h. nach 71—72 Pfd. Garn ist die Flotte total erschöpft.

Nachdem nun aber die analysierten Proben nur 42,5—46,9 % Nitranilin enthielten, so sind die Lösungen in Wirklichkeit noch schwächer und die Erschöpfung tritt noch früher ein.

Die Firma L. Cassella & Co. gab zu ihrem Nitrazol C (17 bis 17,5 % Nitranilin) folgendes Rezept:

Die Grundierung enthält 900 g Beta-Naphthol und 104 g Nuanciersalz, zusammen = 953 g Naphthol in 55 l; ein 50 %iges Schleudern angenommen, sind pro 2 Pfd. Garn 8,65 g Naphthol vorhanden: $\lambda = 8{,}3$.

Das Entwicklungsbad enthält 3360 g Nitrazol C (= 588 g Nitranilin) in 60 l, also $n_x = 9{,}8$; die Standflotte ist $V = 13$ l, $c_0 = 6$ g, $s = 1$ l pro 2 Pfd., $n_0 = 6 + 8{,}3 \cdot \frac{12}{13} = 6 + 7{,}66 = 13{,}66$; da $n_x = 9{,}8$, so ist die Nachbesserung zu schwach; dabei ist aber $n_x > \frac{\lambda}{s}$, also haben wir sinkende Stärke ohne totale Erschöpfung, lim. $c_n = 2{,}14$ g als unterste Grenze.

$$c_n = 6 \,.\, \varphi^n + (9{,}8 - 7{,}66) \,.\, (1 - \varphi^n) = 3{,}86\,\varphi^n + 2{,}14.$$

			$c_0 = 6$ g.
log.	$\varphi = 0{,}965\,238 - 1$	$\varphi = 0{,}923$	$c_1 = 5{,}7$ „
„	$\varphi^5 = 0{,}826\,190 - 1$	$\varphi^5 = 0{,}670$	$c_5 = 4{,}7$ „
„	$\varphi^{10} = 0{,}652\,380 - 1$	$\varphi^{10} = 0{,}451$	$c_{10} = 3{,}9$ „

log. $\varphi^{15} = 0{,}478570 - 1$	$\varphi^{15} = 0{,}301$	$c_{15} = 3{,}3$ „
„ $\varphi^{20} = 0{,}304760 - 1$	$\varphi^{20} = 0{,}202$	$c_{20} = 2{,}9$ „
„ $\varphi^{25} = 0{,}130950 - 1$	$\varphi^{25} = 0{,}135$	$c_{25} = 2{,}7$ „
„ $\varphi^{50} = 0{,}826190 - 2$	$\varphi^{50} = 0{,}067$	$c_{50} = 2{,}4$ „

Das Bad ist höchstens für 5 kg brauchbar, die hierbei erhaltenen Färbungen werden aber auch nicht tadellos sein.

Wenn auch die Vorschriften seitens der betreffenden Fabriken später verbessert und modifiziert wurden, so bieten sie doch recht instruktive Beispiele für die Anwendung unserer Formeln, da es ja schon genügt, u_0 zu berechnen und mit der vorgeschriebenen Nachbesserung zu vergleichen.

Die Besprechung des „Wasserzuges" in der Rotfärberei führt uns nun aber noch auf ein anderes Thema, das ebenfalls in der Textil-Industrie viele Sorgen bringt: Die Waschmaschinen und deren Leistungsfähigkeit; λ bedeutet jetzt die Menge Substanzen, die pro Arbeitseinheit zu entfernen sind, z. B. Säure, welche die Ware nach einer Bleich- oder Färbe-Operation enthält. Man arbeitet beim Waschen entweder so, daß man die Ware, z. B. Garn, auf der Wanne oder Stückware am Jigger einige Zeit im Wasser-Volumen V behandelt, dann dieses abläßt (also $u = V - s$ macht) und die Manipulation mit frischem Wasser wiederholt, oder aber man wäscht unter kontinuierlichem Zu- und Abfluß des Wassers und meist auch kontinuierlichem Gang der Ware, z. B. Garn auf den sogenannten Rund- oder Schlitten-Waschmaschinen, Stückware auf Breit-Waschmaschinen oder Clapôts. Hierbei ist es nun die Aufgabe, c_n auf 0 zu bringen, damit die Ware nicht mit unreinem, möglicherweise noch säurehaltigem Wasser aus der Maschine kommt. Da der normale Wert von s hierzu nicht genügt, muß man ein entsprechend großes u hinzufügen, d. h. unreines Wasser ablaufen lassen.

In dem speziellen Falle, wo es sich um das Auswaschen von säurehaltiger Ware handelt, ist λ der Bedarf an CaO zum Neutralisieren der pro Arbeitseinheit Ware enthaltenen Säuremenge und n_x ist die temporäre Härte in deutschen Härtegraden, bezogen auf das entsprechende Volumen, z. B. Gramm in 100 l; $s + u$ müssen dann ebenfalls in Hektoliter ausgedrückt sein. Die Arbeitseinheit sei ein Stück Ware von 10 kg Gewicht, welches beim Eintritt in die Waschmaschine $\sigma = 10$ l $= 0{,}1$ hl einer Säurebrühe von 1 kg Schwefelsäure (98 %ig) in 100 l Wasser, also 0,1 kg (= 1 Molek.) in 10 l enthält; λ ist in diesem Falle 1 Molek. = 56 g CaO; das vorhandene Wasser habe 10^0 temporärer Härte = 10 g CaO in 100 l, somit ist $n_x = 10$.

Damit nun lim. $c_n = 0$ bleibt, muß nach Gleichung (100) die Relation gelten:

$$0 = n_x \cdot \frac{s + u - \sigma}{s + u} \cdot \frac{V + \sigma}{V} - \lambda \cdot \frac{V + \sigma - s - u}{V . (s + u)} .$$

Wenn nun $s = \sigma$, d. h. die Ware beim Austritt aus der Maschine wieder pro Stück 10 l Wasser mitnimmt, so erhalten wir, wenn das Volumen der Maschine $V = 2000$ l $= 20$ hl beträgt:

$$0 = 10 \cdot \frac{u}{0{,}10 + u} \cdot \frac{20 + 0.1}{20} - 56 \, \frac{20 + u}{20 \, . \, (0.10 + u)} \, .$$

Daraus ergibt sich $u = 7.72$ hl; wenn man daher Zu- und Abfluß so reguliert, daß, während ein Stück Ware die Maschine passiert, $7^3/_4$—8 hl Wasser zufließen, so hat man die Sicherheit, daß eine Anhäufung von Säure im Bassin der Maschine ausgeschlossen ist. Ist jedoch der Wasserzufluß ein kleinerer, so kann es selbst bei der bestkonstruierten Maschine vorkommen, daß allmählich c_n negativ wird, d. h. anstatt CaO freie Säure im Wasser enthalten ist und die Ware beim Trocknen karbonisiert wird.

Unsere durchgeführten Untersuchungen gingen von der Annahme aus, daß λ eine bekannte, für den Versuch konstante Größe sei, wie dies auch bei den angeführten Beispielen der Fall ist. Nun gibt es aber im Gebiete der Färberei eine große Anzahl von Prozessen, bei denen λ das Resultat einer Reaktion zwischen der ungebeizten Faser und dem in Lösung befindlichen Körper ist; in diesen Fällen ist es abhängig von der Vorbereitung der Ware (ob roh, gebleicht, gechlort, mercerisiert), dem Volumen V, Temperatur und Dauer der Einwirkung, der Konzentration c_n des wirksamen Körpers und c_n' von sonstigen Zusätzen. Wenn man nun imstande ist, c_n experimentell zu bestimmen, so können die erhaltenen Gleichungen, welche nach λ sehr einfach gebaut sind, auch zur Berechnung von λ dienen:

$$\text{III A:} \quad \lambda = \frac{s}{\varphi} \cdot \frac{n_x - c_n - (n_x - c_0) \, . \, \varphi^n}{1 - \varphi^n} \, . \qquad (124)$$

$$\text{III B:} \quad \lambda = s \cdot \frac{n_x - c_n - (n_x - c_0) \, . \, \psi^n}{1 - \psi^n} \, . \qquad (125)$$

$$\text{III C:} \quad \lambda = s \cdot \frac{(n_x - c_n) \cdot e^{\frac{n \, . \, s}{V}} - (n_x - c_0)}{e^{\frac{n \, . \, s}{V}} - 1} \, . \qquad (126)$$

$$\text{IV A:} \quad \lambda = \frac{n_x \cdot \frac{(V + \sigma) \, . \, (s - \sigma)}{V \, . \, s} - c_n - \left[n_x \cdot \frac{(V + \sigma) \, . \, (s - \sigma)}{V \, . \, s} - c_0 \right] \cdot \pi^n}{\frac{V + \sigma - s}{V \, . \, s} \cdot (1 - \pi^n)} \, . \qquad (127)$$

$$\text{IV B:} \quad \lambda = s \cdot \frac{n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s} - c_n - \left[n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s} - c_0 \right] \cdot \psi^n}{1 - \psi^n} \, . \qquad (128)$$

$$\text{IV C:} \quad \lambda = s \cdot \frac{\left[n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s} - c_n \right] \cdot e^{\frac{n \, . \, s}{V}} - \left[n_x \cdot \frac{s - \sigma}{s} - c_0 \right]}{e^{\frac{n \, . \, s}{V}} - 1} \, . \qquad (129)$$

Anhang.

Tabellen zur Ermittlung der Werte der Volumenfunktionen

$$\varphi = \frac{V - s}{V}, \quad \psi = \frac{V}{V + s}; \quad \varepsilon = e^{-\frac{s}{V}}$$

für die gebräuchlichsten Werte von V und s.

Um die Anwendung der gefundenen Formeln zu erleichtern, sind in den folgenden Tabellen die Werte φ^n bezw. ψ^n und ε^n von $n = 1$ bis $n = 125$ für $s = 0{,}7$ und $s = 0{,}75$ und $V_0 = 25$, 24, 21, 20, 16 und 15 l bei nachträglicher Ergänzung bezw. den entsprechenden Werten bei vorhergehender oder stetiger Ergänzung nebst ihren Logarithmen zusammengestellt.

Die Berechnung der Volumina V, die $\varphi = \psi = \varepsilon$ ergeben, ist folgende:

$$\frac{V - s}{V} = \frac{V'}{V' + s}; \text{ daher } V' = V - s.$$

$$\frac{V - s}{V} = \frac{1}{e^{\frac{s}{V''}}}; \quad e^{\frac{s}{V''}} = \frac{1}{\varphi}; \quad \left(\frac{s}{V''}\right) \log. e = \log. \frac{1}{\varphi} = -\log. \varphi.$$

Daraus ist $$\frac{V''}{s} = \frac{\log. e}{-\log. \varphi}; \quad V'' = \frac{0{,}434294 \,.\, s}{-\log. \varphi}.$$

Die entsprechenden Volumina der Standflotten sind am Kopfe der Tabellen angeführt, so daß dieselben für alle 3 Varianten anwendbar sind.

$V = 25.$

	$s = 0,75.$ $V = 25: \quad \varphi = \frac{25 - 0,75}{25}$ $V' = 24,25: \quad \psi = \frac{24,25}{24,25 + 0,75}$ $V'' = 24,62: \quad \varepsilon = e^{-\frac{0,75}{24,62}}.$		$s = 0,7.$ $V = 25: \quad \varphi = \frac{25 - 0,7}{25}$ $V' = 24,3; \quad \psi = \frac{24,3}{24,3 + 0,7}$ $V'' = 24,65: \quad \varepsilon = e^{-\frac{0,7}{24,65}}.$	
n	Log. der $n$ten Potenz	Wert der $n$ten Potenz	Log. der $n$ten Potenz	Wert der $n$ten Potenz
1	0,986772 — 1	0,97	0,987666 — 1	0,972
5	0,933860 — 1	0,858738	0,938330 — 1	0,867620
10	0,867720 — 1	0,737429	0,876660 — 1	0,752765
15	0,801580 — 1	0,633257	0,814990 — 1	0,653115
20	0,735440 — 1	0,543801	0,753320 — 1	0,553758
25	0,669300 — 1	0,466982	0,691650 — 1	0,491643
30	0,603160 — 1	0,401015	0,629980 — 1	0,426560
35	0,537020 — 1	0,344365	0,568310 — 1	0,370093
40	0,470880 — 1	0,295720	0,506640 — 1	0,321100
45	0,404740 — 1	0,253944	0,444970 — 1	0,278593
50	0,338600 — 1	0,218073	0,383300 — 1	0,241713
55	0,272460 — 1	0,187266	0,321630 — 1	0,209715
60	0,206320 — 1	0,160813	0,259960 — 1	0,181953
65	0,140180 — 1	0,138095	0,198290 — 1	0,157867
70	0,074040 — 1	0,118588	0,136620 — 1	0,136968
75	0,007900 — 1	0,101836	0,074950 — 1	0,118837
80	0,941760 — 2	0,087450	0,013280 — 1	0,103105
85	0,875620 — 2	0,075097	0,951610 — 2	0,089456
90	0,809480 — 2	0,064488	0,889940 — 2	0,077614
95	0,743340 — 2	0,055378	0,828270 — 2	0,067340
100	0,677200 — 2	0,047555	0,766600 — 2	0,058425
105	0,611060 — 2	0,040838	0,704930 — 2	0,050691
110	0,544920 — 2	0,035069	0,643260 — 2	0,043980
115	0,478780 — 2	0,030115	0,581590 — 2	0,038158
120	0,412640 — 2	0,025861	0,519920 — 2	0,033107
125	0,346500 — 2	0,022208	0,458250 — 2	0,028724

$V = 24.$

	$s = 0{,}75.$ $V = 24$; $\varphi = \frac{24 - 0{,}75}{24}$ $V' = 23{,}25$; $\psi = \frac{23{,}25}{23{,}25 + 0{,}75}$ $V'' = 23{,}62$; $\varepsilon = e^{-\frac{0{,}75}{23{,}62}}$.		$s = 0{,}7.$ $V = 24$; $\varphi = \frac{24 - 0{,}7}{24}$ $V' = 23{,}3$; $\psi = \frac{23{,}3}{23{,}3 - 0{,}7}$ $V'' = 23{,}65$; $\varepsilon = e^{-\frac{0{,}7}{23{,}65}}$.	
n	Log. der $n$ten Potenz	Wert der $n$ten Potenz	Log. der $n$ten Potenz	Wert der $n$ten Potenz
1	0,986212 — 1	0,96875	0,987145 — 1	0,970830
5	0,931060 — 1	0,853218	0,935725 — 1	0,862432
10	0,862120 — 1	0,727982	0,871450 — 1	0,743790
15	0,793180 — 1	0,621126	0,807175 — 1	0,641467
20	0,724240 — 1	0,529956	0,742900 — 1	0,553223
25	0,655300 — 1	0,452167	0,678625 — 1	0,477118
30	0,586360 — 1	0,385798	0,614350 — 1	0,411481
35	0,517420 — 1	0,329170	0,550075 — 1	0,354875
40	0,448480 — 1	0,280854	0,485800 — 1	0,306056
45	0,379540 — 1	0,239630	0,421525 — 1	0,263952
50	0,310600 — 1	0,204457	0,357250 — 1	0,227641
55	0,241660 — 1	0,174446	0,292975 — 1	0,196325
60	0,172720 — 1	0,148840	0,228700 — 1	0,169317
65	0,103780 — 1	0,126993	0,164425 — 1	0,146024
70	0,034840 — 1	0,108353	0,100150 — 1	0,125936
75	0,965900 — 2	0,092449	0,035875 — 1	0,108611
80	0,896960 — 2	0,078879	0,971600 — 2	0,093670
85	0,828020 — 2	0,067301	0,907325 — 2	0,080784
90	0,759080 — 2	0,057422	0,843050 — 2	0,069671
95	0,690140 — 2	0,048994	0,778775 — 2	0,060086
100	0,621200 — 2	0,041802	0,714500 — 2	0,051820
105	0,552260 — 2	0,035667	0,650225 — 2	0,044692
110	0,483320 — 2	0,030431	0,585950 — 2	0,038543
115	0,414380 — 2	0,025965	0,521675 — 2	0,033241
120	0,345440 — 2	0,022153	0,457400 — 2	0,028668
125	0,276500 — 2	0,018902	0,393125 — 2	0,024724

$V = 21.$

	$s = 0{,}75.$ $V = 21;\ \varphi = \frac{21 - 0{,}75}{21}$ $V' = 20{,}25;\ \psi = \frac{20{,}25}{20{,}25 + 0{,}75}$ $V'' = 20{,}62;\ \varepsilon = e^{-\frac{0{,}75}{20{,}62}}.$		$s = 0{,}7.$ $V = 21;\ \varphi = \frac{21 - 0{,}7}{21}$ $V' = 20{,}0;\ \psi = \frac{20{,}3}{20{,}3 + 0{,}7}$ $V'' = 20{,}65;\ \varepsilon = e^{-\frac{0{,}7}{20{,}65}}.$	
n	Log. der $n$ten Potenz	Wert der $n$ten Potenz	Log. der $n$ten Potenz	Wert der $n$ten Potenz
1	0,984 206 — 1	0,964 29	0,985 277 — 1	0,966 667
5	0,921 030 — 1	0,833 738	0,926 385 — 1	0,844 082
10	0,842 060 — 1	0,695 120	0,852 770 — 1	0,712 475
15	0,763 090 — 1	0,579 550	0,779 155 — 1	0,601 388
20	0,684 120 — 1	0,483 192	0,705 540 — 1	0,507 626
25	0,605 150 — 1	0,402 857	0,631 925 — 1	0,428 575
30	0,526 180 — 1	0,335 877	0,558 310 — 1	0,361 667
35	0,447 210 — 1	0,280 034	0,484 695 — 1	0,305 277
40	0,368 240 — 1	0,233 474	0,411 080 — 1	0,257 680
45	0,289 270 — 1	0,194 657	0,337 465 — 1	0,217 503
50	0,210 300 — 1	0,162 293	0,263 850 — 1	0,183 591
55	0,131 330 — 1	0,135 310	0,190 235 — 1	0,154 965
60	0,052 360 — 1	0,112 813	0,116 620 — 1	0,130 804
65	0,973 390 — 2	0,094 057	0,043 005 — 1	0,110 409
70	0,894 420 — 2	0,078 419	0,969 390 — 2	0,093 194
75	0,815 450 — 2	0,065 381	0,895 775 — 2	0,078 664
80	0,736 480 — 2	0,054 511	0,822 160 — 2	0,066 399
85	0,657 510 — 2	0,045 448	0,748 545 — 2	0,056 046
90	0,578 540 — 2	0,037 891	0,674 930 — 2	0,047 308
95	0,499 570 — 2	0,031 592	0,601 315 — 2	0,039 931
100	0,420 600 — 2	0,026 339	0,527 700 — 2	0,033 705
105	0,341 630 — 2	0,021 960	0,454 085 — 2	0,028 450
110	0,262 660 — 2	0,018 309	0,380 470 — 2	0,024 014
115	0,183 690 — 2	0,015 265	0,306 855 — 2	0,020 270
120	0,104 720 — 2	0,012 727	0,233 240 — 2	0,017 110
125	0,025 750 — 2	0,010 611	0,159 625 — 2	0,014 442

$V = 20.$

	$s = 0{,}75$ $V = 20$; $\varphi = \frac{20 - 0{,}75}{20}$ $V' = 19{,}25$ $\psi = \frac{19{,}25}{19{,}25 + 0{,}75}$ $V'' = 19{,}62$ $\varepsilon = e^{-\frac{0{,}75}{19{,}62}}$.		$s = 0{,}7$. $V = 20$; $\varphi = \frac{20 - 0{,}7}{20}$ $V' = 19{,}3$; $\psi = \frac{19{,}3}{19{,}3 + 0{,}7}$ $V'' = 19{,}65$; $\varepsilon = e^{-\frac{0{,}7}{19{,}65}}$.	
n	Log. der n ten Potenz	Wert der n ten Potenz	Log. der n ten Potenz	Wert der n ten Potenz
1	0,983401 — 1	0,9625	0,984527 — 1	0,965
5	0,917005 — 1	0,816028	0,922635 — 1	0,836826
10	0,834010 — 1	0,682355	0,845270 — 1	0,700278
15	0,751015 — 1	0,563658	0,767905 — 1	0,586010
20	0,668020 — 1	0,465608	0,690540 — 1	0,490389
25	0,585025 — 1	0,384614	0,613175 — 1	0,410370
30	0,502030 — 1	0,317710	0,535810 — 1	0,343408
35	0,419035 — 1	0,262443	0,458445 — 1	0,287372
40	0,336040 — 1	0,216791	0,381080 — 1	0,240481
45	0,253045 — 1	0,179080	0,303715 — 1	0,201240
50	0,170050 — 1	0,147928	0,226350 — 1	0,168403
55	0,087055 — 1	0,122196	0,148985 — 1	0,140924
60	0,004060 — 1	0,100940	0,071620 — 1	0,117929
65	0,921065 — 2	0,083381	0,994255 — 2	0,098686
70	0,838070 — 2	0,068876	0,916890 — 2	0,082583
75	0,755075 — 2	0,056895	0,839525 — 2	0,069108
80	0,672080 — 2	0,046998	0,762160 — 2	0,057831
85	0,589085 — 2	0,038823	0,684795 — 2	0,048396
90	0,506090 — 2	0,032069	0,607430 — 2	0,040498
95	0,423095 — 2	0,026491	0,530065 — 2	0,033890
100	0,340100 — 2	0,021883	0,452700 — 2	0,028360
105	0,257105 — 2	0,018076	0,375335 — 2	0,023732
110	0,174110 — 2	0,014932	0,297970 — 2	0,019860
115	0,091115 — 2	0,012332	0,220605 — 2	0,016619
120	0,008120 — 2	0,010189	0,143240 — 2	0,013907
125	0,925125 — 3	0,008416	0,065875 — 2	0,011638

$V = 16.$

	$s = 0{,}75$ $V = 16;\quad \varphi = \frac{16 - 0{,}75}{16}$ $V' = 15{,}25;\quad \psi = \frac{15{,}25}{15{,}25 + 0{,}75}$ $V'' = 15{,}62;\quad \varepsilon = e^{-\frac{0{,}75}{15{,}62}}.$		$s = 0{,}7.$ $V = 16;\quad \varphi = \frac{16 - 0{,}7}{16}$ $V' = 15{,}13;\quad \psi = \frac{15{,}3}{15{,}3 + 0{,}7}$ $V'' = 15{,}65;\quad \varepsilon = e^{-\frac{0{,}7}{15{,}65}}.$	
n	Log. der $n$ten Potenz	Wert der $n$ten Potenz	Log. der $n$ten Potenz	Wert der $n$ten Potenz
1	0.979149 — 1	0.953125	0.980571 — 1	0,95625
5	0,895745 — 1	0,786584	0.902855 — 1	0,799567
10	0,791490 — 1	0,618714	0.805710 — 1	0,639307
15	0.687235 — 1	0.486671	0,708565 — 1	0,511170
20	0.582980 — 1	0.382807	0,611420 — 1	0,408714
25	0,478725 — 1	0.301110	0.514275 — 1	0,326795
30	0.374470 — 1	0,236848	0,417130 — 1	0,261234
35	0,270215 — 1	0.186301	0,319985 — 1	0,208922
40	0.165960 — 1	0.146541	0.222840 — 1	0,167048
45	0,061705 — 1	0.115267	0,125695 — 1	0.133566
50	0.957450 — 2	0,090667	0,028550 — 1	0,106795
55	0.853195 — 2	0.071317	0.931405 — 2	0,085390
60	0.748940 — 2	0,056097	0,834260 — 2	0,068275
65	0,644685 — 2	0.044125	0.737115 — 2	0,054590
70	0,540430 — 2	0,034708	0.639970 — 2	0,043649
75	0,436175 — 2	0.027301	0,542825 — 2	0,034900
80	0.331920 — 2	0,021474	0.445680 — 2	0,027905
85	0.227665 — 2	0.016891	0.348535 — 2	0,022312
90	0,123410 — 2	0.013286	0.251390 — 2	0,017840
95	0.019155 — 2	0.010451	0.154245 — 2	0,014271
100	0,914900 — 3	0,008221	0.057100 — 2	0,011403
105	0.810645 — 3	0,006466	0,959955 — 3	0,009119
110	0.706390 — 3	0.005086	0.862810 — 3	0,007291
115	0,602135 — 3	0.004001	0,765665 — 3	0,005830
120	0,497880 — 3	0,003147	0,668520 — 3	0,004661
125	0,393625 — 3	0,002475	0,571375 — 3	0,003727

$V = 15.$

	$s = 0{,}75.$ $V = 15;\quad \varphi = \frac{15 - 0{,}75}{15}$ $V' = 14{,}25;\quad \psi = \frac{14{,}25}{14{,}25 + 0{,}75}$ $V'' = 14{,}62;\quad \varepsilon = e^{-\frac{0{,}75}{14{,}62}}.$		$s = 0{,}7.$ $V = 15;\quad \varphi = \frac{15 - 0{,}7}{15}$ $V' = 14{,}3;\quad \psi = \frac{14{,}3}{14{,}3 + 0{,}7}$ $V'' = 14{,}65;\quad \varepsilon = e^{-\frac{0{,}7}{14{,}65}}.$	
n	Log. der n ten Potenz	Wert der n ten Potenz	Log. der n ten Potenz	Wert der n ten Potenz
1	0,977 724 — 1	0,95	0,979 244 — 1	0,953 333
5	0,888 620 — 1	0,773 785	0,896 220 — 1	0,787 445
10	0,777 240 — 1	0,598 743	0,792 440 — 1	0,620 069
15	0,665 860 — 1	0,463 300	0,688 660 — 1	0,488 270
20	0,554 480 — 1	0,358 493	0,584 880 — 1	0,384 494
25	0,443 100 — 1	0,277 400	0,481 100 — 1	0,302 762
30	0,331 720 — 1	0,214 644	0,377 320 — 1	0,238 408
35	0,220 340 — 1	0,166 089	0,273 540 — 1	0,187 733
40	0,108 960 — 1	0,128 617	0,169 760 — 1	0,147 830
45	0,997 580 — 2	0,099 445	0,065 980 — 1	0,116 407
50	0,886 200 — 2	0,076 948	0,962 200 — 2	0,091 664
55	0,774 820 — 2	0,059 542	0,858 420 — 2	0,072 181
60	0,663 440 — 2	0,046 072	0,754 640 — 2	0,056 838
65	0,552 060 — 2	0,035 650	0,650 860 — 2	0,044 757
70	0,440 640 — 2	0,027 583	0,547 080 — 2	0,035 244
75	0,329 300 — 2	0,021 345	0,443 300 — 2	0,027 752
80	0,217 920 — 2	0,016 517	0,339 520 — 2	0,021 854
85	0,106 540 — 2	0,012 780	0,235 740 — 2	0,017 208
90	0,995 160 — 3	0,009 889	0,131 960 — 2	0,013 551
95	0,883 780 — 3	0,007 652	0,028 180 — 2	0,010 670
100	0,772 400 — 3	0,005 921	0,924 400 — 3	0,008 402
105	0,661 020 — 3	0,004 582	0,820 620 — 3	0,006 616
110	0,549 640 — 3	0,003 545	0,716 840 — 3	0,005 210
115	0,438 260 — 3	0,002 743	0,613 060 — 3	0,004 103
120	0,326 880 — 3	0,002 123	0,509 280 — 3	0,003 231
125	0,215 500 — 3	0,001 643	0,405 500 — 3	0,002 544